



# Elaboration par chimie douce, mise en forme et propriétés électriques de conducteurs ioniques nanostructurés

Alla Abramova

## ► To cite this version:

Alla Abramova. Elaboration par chimie douce, mise en forme et propriétés électriques de conducteurs ioniques nanostructurés. Génie chimique. Université du Maine, 2014. Français. NNT : 2014LEMA1025 . tel-01228752

**HAL Id: tel-01228752**

**<https://theses.hal.science/tel-01228752>**

Submitted on 13 Nov 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Thèse de Doctorat

**Alla ABRAMOVA**

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
**grade de Docteur de l'Université du Maine**  
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

**École doctorale :** 3MPL

**Discipline :** Chimie

**Spécialité :** Chimie de l'état Solide

**Unité de recherche :** IMMM-CNRS-UMR 6283 département OF

**Soutenue le** 15 décembre 2014

**Thèse N° :**

## **Elaboration par chimie douce, mise en forme et propriétés électriques de conducteurs ioniques nanostructurés**

### **JURY**

Rapporteurs :	<b>Noureddine JOUINI</b> , Professeur, LSPM – Université Paris 13, France <b>Fabrice MAUVY</b> , Professeur, ICMCB – Université de Bordeaux, France
Examineurs :	<b>Jesus SANZ</b> , Professeur, ICMM –CSIC Madrid, Espagne <b>Maria-Luisa SANJUAN</b> , Chercheur, ICMA – CSIC Saragosse, Espagne
Directeur de Thèse :	<b>François GOUTENOIRE</b> , Professeur, IMMM –Université du Maine, France
Co-encadrants de Thèse :	<b>Maud BARRE</b> , Maître de Conférences, IMMM –Université du Maine, France <b>Sandrine COSTE</b> , Maître de Conférences, IMMM –Université du Maine, France



- Le point remplace la virgule comme séparateur décimal.
- Les références bibliographiques sont indiquées à la fin de chaque chapitre.





# Remerciements

*Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au sein du Département des Oxydes et Fluorures de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans à l'Université du Maine (IMMM- UMR CNRS 6283 ) dans le cadre d'une bourse ministérielle.*

*Je tiens tout d'abord à remercier le directeur de l'IMMM, Jean-Marc Greneche et l'ancien directeur du Département Oxydes et Fluorures, Philippe Lacorre de m'avoir accueillie dans leur laboratoire.*

*Je voudrais également remercier le Professeur Nouredine Jouini ainsi que le Professeur Fabrice Mauvy qui ont accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Leurs remarques pertinentes et leurs commentaires précieux suite à la lecture de mon manuscrit m'ont permis de mettre la touche finale à celui-ci.*

*Merci au Professeur Jesus Sanz de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, ainsi qu'à Mme Maria-Luisa Sanjuan pour sa participation à ce jury et pour la précieuse collaboration sur l'analyse Raman. Merci de m'avoir accueillie dans le laboratoire de Physique de la Matière Condensée de Saragosse, pour les connaissances qu'elle m'a transmises, pour sa disponibilité et sa gentillesse.*

*J'adresse mes remerciements à mes directeurs de thèse : Mme Odile Bohnké de m'avoir intégrée dans le projet européen Nanolicom qui m'a permis d'acquérir tellement d'expériences en visitant de nombreux laboratoires étrangers ; M. François Goutenoire d'avoir accepté de prendre la suite de cette direction, pour son aide précieuse dans les analyses structurales et dans la correction de thèse.*

*Je souhaite plus particulièrement exprimer ma plus sincère gratitude à Mme Maud Barré, mon étoile polaire depuis le Master 1, pour la qualité de son encadrement, son soutien, sa continuelle disponibilité et ses qualités humaines. Je remercie Maud pour sa très large contribution à mon travail au quotidien, mais aussi pour la qualité et la rigueur qu'elle a apportées à ce manuscrit. Un grand merci aussi à Mme Sandrine Coste pour sa disponibilité, sa gentillesse, ses conseils précieux et son aide durant ces trois années de thèse.*

*Je tiens à remercier l'équipe de l'Institut Vernadskii en Ukraine (Professeur Bilous, Oleg V'yunov, Sergii, Sofiia) pour leur collaboration fructueuse et leur hospitalité.*

*Merci à l'équipe de la Faculté de Physique de l'Université de Vilnius : Tomas, mon premier guide lituanien, pour ses nombreux conseils dans le domaine de l'électrochimie. Le Professeur Orliukas, Vilma, Dalius, Loreta, Saulius, Laurynas et Pranciskus, ačiū labai de m'avoir fait découvrir votre beau pays où j'ai envie de revenir encore et encore. Merci de m'avoir donné la possibilité d'apprendre et d'enseigner.*

*Mes remerciements et mes meilleurs souvenirs aux jeunes de l'ICMA à Saragosse: Alodia, Guillermo, Jorge, Tania, Mariafer.*

*Mes remerciements s'adressent aussi à toute l'équipe technique et administrative du Département des Oxydes et Fluorures, les personnes que j'ai eu le plaisir de côtoyer au quotidien. J'aimerais remercier plus particulièrement Cyrille Galven et Jean-Yves Botquelen pour leurs nombreuses interventions et pour leur aide; Mme Anne-Marie Mercier d'avoir assuré la*

*disponibilité des produits nécessaires pour travailler et la surveillance du bon fonctionnement du labo.*

*Mes remerciements vont également à tous mes collègues et amis de l'Université du Maine. Je remercie tous les doctorants qui ont partagé avec moi les moments de travail et de vie pendant ces trois années. Jérôme Lhoste pour toute son aide, sa patience et sa bonne humeur ; Thibaut Garin et Nadia Haneche pour leur aide avec les microscopes. En n'oubliant pas les anciens : Stéphanie, Belto, Houssem, Gaëtan, et les plus jeunes : Vanessa, Olfa et Dan ; les stagiaires Vlad et Sveta ; les doctorants-polymeristes pour nos matches réguliers de foot et leur sympathie : Radouane, Julien, Sylvaine, Fabien, René, Peggi et Damien ; ma meilleure copine et « mon traiteur personnel » Nathalie. Et malgré le fait que vous soyez loin, les bons souvenirs resteront toujours gravés dans ma mémoire.*

*Ma thèse a été très riche en rencontres de personnes, de grands scientifiques, de docteurs et de doctorants. Je vais plutôt citer les pays, j'ai eu le très grand plaisir de découvrir les cultures de Lituanie, Espagne, Portugal, Pologne, Hongrie, Norvège, Mexique, Inde, Vietnam, Tunisie, Maroc, Liban, Haïti, Malaisie, Chine, Brésil, Pérou, Colombie, Gabon. Le grand monde est devenu petit et les pays loins – proches, grâce à vous.*

*Enfin, je veux dédier cette thèse à ma chère famille pour leur soutien indéfectible, leur amour et leurs conseils au cours de ces années. Ils ont été avec moi pendant les moments difficiles et je leur suis extrêmement reconnaissante d'avoir été là pour me soutenir émotionnellement, tout en étant physiquement à des milliers de kilomètres. Mes ultimes pensées vont à mes grands-parents.*

*« Notre récompense est dans l'effort, pas dans le résultat.*

*Un effort total est une victoire complète. »*

MAHATMA GANDHI

<b>Introduction</b>	<b>- 1 -</b>
<b>Chapitre I Bibliographie</b>	<b>- 5 -</b>
<b>1. Dispositifs électrochimiques et électrolytes solides</b>	<b>- 7 -</b>
1.1 Généralités, historique	- 7 -
1.2 Intérêt de la nanostructuration	- 8 -
<b>2. Batteries lithium-ion</b>	<b>- 9 -</b>
2.1 Principe	- 9 -
2.2 Conducteurs ioniques par les ions lithium	- 9 -
2.3 Nanostructuration	- 11 -
<b>3. Composé pérovskite <math>\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3</math> (LLTO)</b>	<b>- 11 -</b>
3.1 Découverte et structure cristalline	- 11 -
3.2 Méthodes de synthèse de LLTO	- 14 -
3.2.1 Réaction à l'état solide	- 14 -
3.2.2 Méthode des Complexes Polymérisables (Pechini modifié)	- 15 -
3.2.3 Voie sol-gel	- 16 -
3.2.4 Méthode de co-précipitation	- 17 -
3.2.5 Synthèse hydrothermale	- 18 -
3.3 Frittage	- 18 -
3.3.1 Frittage classique	- 18 -
3.3.2 Frittage flash par plasma (Spark Plasma Sintering — SPS)	- 19 -
3.3.3 Ajout d'agents de frittage	- 19 -
3.4 Propriétés	- 20 -
3.4.1 Propriétés de conduction	- 20 -
3.5 Applications	- 22 -
<b>4. Composé NASICON <math>\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3</math> — LATPO</b>	<b>- 22 -</b>
4.1 Découverte et structure cristalline	- 22 -
4.2 Méthodes de synthèse de LATPO	- 26 -
4.2.1 Réaction à l'état solide	- 26 -
4.2.2 Voie sol-gel	- 26 -
4.2.3 Voie des complexes polymérisables (Pechini modifiée)	- 27 -
4.2.4 Synthèse par co-précipitation	- 27 -
4.3 Frittage	- 28 -
4.3.1 Frittage classique	- 28 -
4.3.2 Frittage par plasma (Spark Plasma Sintering — SPS)	- 28 -
4.3.3 Frittage « Flash »	- 28 -
4.3.4 Ajout d'agents de frittage	- 29 -
4.4 Propriétés	- 29 -
4.4.1 Généralités sur les composés NASICON	- 29 -
4.4.2 Propriétés de la phase $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	- 30 -
<b>Chapitre II Synthèse et techniques de caractérisation</b>	<b>- 41 -</b>
<b>1. Synthèse</b>	<b>- 43 -</b>
1.1 Synthèse de poudres micrométriques	- 43 -
1.1.1 Voie solide	- 43 -
1.1.2 Activation mécanique	- 43 -
1.2 Synthèse de poudres nanostructurées	- 44 -
1.2.1 Méthode des complexes polymérisables	- 44 -
1.2.2 Synthèse par voie sol-gel	- 44 -
1.2.3 Synthèses hydro(solvo)thermales	- 45 -

1.2.4 Synthèse par microémulsion	- 47 -
<b>2. Techniques de caractérisation</b>	<b>- 50 -</b>
2.1 Analyses chimiques	- 50 -
2.1.1 Spectrophotométrie de flamme : dosage du lithium	- 50 -
2.1.2 Dosage complexométrique	- 50 -
2.2 Diffusion dynamique de la lumière	- 50 -
2.3 Suivi du comportement thermique	- 52 -
2.3.1 ATD/TG	- 52 -
2.3.2 Dilatométrie	- 52 -
2.4 Diffraction des Rayons X	- 52 -
2.4.1 Température ambiante	- 52 -
2.4.2 Thermodiffraction des rayons X	- 53 -
2.4.3 Détermination de la taille des domaines cristallisés par la méthode de Scherrer	- 53 -
2.4.4 Quantification des phases amorphes : méthode de l'étalon interne	- 54 -
2.4.5 Méthode de Rietveld	- 54 -
2.5 Microscopie électronique à balayage	- 55 -
2.6 Microscopie électronique en transmission	- 55 -
2.7 Spectroscopies vibrationnelles	- 55 -
2.7.1 Spectroscopie infrarouge	- 56 -
2.7.2 Diffusion Raman	- 56 -
2.8 Mise en forme et frittage	- 57 -
2.8.1 Mise en forme	- 57 -
2.8.2 Frittage	- 57 -
2.9 La spectroscopie d'impédance	- 58 -
2.9.1 Linéarité	- 59 -
2.9.2 Stationnarité	- 59 -
2.9.3 Exploitation des diagrammes	- 59 -
<b>Chapitre III <math>\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3</math></b>	<b>- 63 -</b>
<b>1. Synthèse de LLTO par la méthode Pechini modifiée</b>	<b>- 65 -</b>
1.1 Protocole de synthèse	- 65 -
1.2 Analyse thermique	- 66 -
1.3 Analyses par diffraction des rayons X	- 67 -
1.4 Microscopie électronique en transmission	- 69 -
1.5 Bilan du procédé de synthèse	- 69 -
<b>2. Synthèse de LLTO par la méthode sol-gel</b>	<b>- 70 -</b>
2.1 Synthèses avec l'acide acétique	- 70 -
2.1.1 Protocole de synthèse	- 70 -
2.1.2 Influence du vieillissement et du mode de séchage	- 72 -
2.1.3 Influence de la température de traitement thermique	- 73 -
2.1.1 Influence de l'ajout d'excès de lithium	- 74 -
2.1.2 Influence des autres paramètres	- 75 -
2.2 Synthèse avec l'acide nitrique	- 76 -
2.3 Bilan du procédé de synthèse	- 79 -
<b>3. Synthèse de LLTO par la méthode hydrothermale</b>	<b>- 79 -</b>
3.1 Effet d'un excès de lithium	- 80 -
3.1.1 Ajout d'un excès de lithium dans la solution initiale (méthode A)	- 81 -
3.1.2 Ajout d'excès de lithium après l'étape hydrothermale (méthode B)	- 81 -
3.2 Bilan du procédé de synthèse	- 83 -
<b>4. Synthèse de LLTO par la méthode solvothermale</b>	<b>- 83 -</b>

4.1	Bilan du procédé de synthèse	- 85 -
<b>5.</b>	<b>Synthèse LLTO par microémulsion inverse</b>	<b>- 85 -</b>
5.1	Synthèse de $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ par microémulsion inverse - procédé №1	- 85 -
5.2	Synthèse de $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ avec ajout de lithium après précipitation (№2)	- 88 -
5.3	Synthèse de $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ avec précipitations séparées grâce à l'ammoniaque et l'hydroxyde de lithium (№3).	- 89 -
5.4	Synthèse de $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$	- 90 -
5.4.1	Diffusion dynamique de la lumière	- 90 -
5.4.2	Analyse thermique	- 91 -
5.4.3	Diffraction des rayons X	- 92 -
5.4.4	Spectroscopie infrarouge	- 93 -
5.4.5	Bilan du procédé de synthèse	- 94 -
<b>6.</b>	<b>Comparaison des poudres nanométriques et micrométriques</b>	<b>- 94 -</b>
6.1	Etude par spectroscopie Raman	- 94 -
6.2	Réaction d'échange $\text{Li}^+/\text{H}^+$ dans l'eau	- 95 -
6.2.1	Protocole d'échange, évolution du pH, dosage du lithium	- 96 -
6.2.2	Diffraction des rayons X et analyses thermiques	- 97 -
6.2.3	Conclusion sur la réaction d'échange	- 98 -
<b>Chapitre IV</b>	<b><math>\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3</math></b>	<b>- 103 -</b>
<b>1.</b>	<b>Synthèse de LATPO par voie solide</b>	<b>- 105 -</b>
<b>2.</b>	<b>Synthèse de LATPO par la méthode Pechini modifiée</b>	<b>- 106 -</b>
2.1	Protocole de synthèse	- 106 -
2.2	Analyse thermique	- 108 -
2.3	Microscopie électronique en transmission	- 111 -
2.4	Bilan du procédé de synthèse	- 111 -
<b>3.</b>	<b>Synthèse solvothermale de LATPO</b>	<b>- 112 -</b>
3.1	Protocole de synthèse	- 112 -
3.2	Essais d'optimisation de synthèse	- 114 -
3.3	Bilan du procédé de synthèse	- 116 -
<b>4.</b>	<b>Synthèse de LATPO par microémulsion inverse</b>	<b>- 117 -</b>
4.1	Synthèse de LTPO	- 117 -
4.2	Synthèse de LATPO	- 119 -
4.2.1	Voie de synthèse №1	- 119 -
4.2.2	Voie de synthèse №2	- 120 -
4.2.3	Diffraction des rayons X et analyses thermiques	- 121 -
4.2.4	Microscopie électronique en transmission	- 123 -
4.3	Bilan du procédé de synthèse	- 124 -
<b>5.</b>	<b>Comparaison des poudres nanométriques et micrométriques</b>	<b>- 124 -</b>
5.1	Etude par spectroscopie Raman	- 124 -
5.1.1	Comparaison des composés $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ synthétisés par voie solide	- 124 -
5.1.2	Comparaison des composés $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ synthétisés par voies Pechini modifiée et solide	- 125 -
5.2	Réaction d'échange $\text{Li}^+/\text{H}^+$ en solution aqueuse	- 126 -
5.2.1	Protocole d'échange, évolution du pH, dosage du lithium	- 126 -
5.2.2	Diffraction des rayons X et analyses thermiques	- 127 -
5.2.3	Réaction d'échange en milieu acide	- 129 -
5.2.4	Conclusion sur les réactions d'échange	- 130 -

<b>Chapitre V Etude de propriétés de conduction</b>	<b>- 135 -</b>
<b>1. Préparation préalable des échantillons</b>	<b>- 137 -</b>
1.1 Mise en forme des céramiques	- 137 -
1.2 Calculs de densité relative	- 137 -
<b>2. Composé <math>\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3</math> (LLTO)</b>	<b>- 138 -</b>
2.1 Comparaison des poudres issues de la voie solide, de la méthode Pechini modifiée et de la microémulsion inverse.	- 138 -
2.1.1 Mesures dilatométriques	- 138 -
2.1.2 Procédés de densification	- 139 -
2.1.3 Taille de grain	- 140 -
2.1.4 Mesures de conductivités ioniques	- 141 -
2.2 Etude du composé LLTO synthétisé par microémulsion	- 142 -
2.2.1 Frittage flash	- 144 -
2.2.2 Mesures de conductivités ioniques	- 145 -
2.2.3 Analyse par microscopie électronique à balayage	- 147 -
2.3 Autres procédés de frittage	- 149 -
2.3.1 Ajout de $\text{TiO}_2$	- 149 -
2.3.2 Ajouts de fondants et d'agents conducteurs polymères	- 151 -
2.3.3 Mélange de précurseurs amorphes avec les poudres cristallisées	- 153 -
2.3.4 Mélange de LLTO cristallisés recuits à différentes températures	- 153 -
2.4 Conclusion sur le composé LLTO	- 154 -
<b>3. Composé <math>\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3</math> (LATPO)</b>	<b>- 155 -</b>
3.1 Comparaison des poudres issues de la voie solide, de la méthode Pechini modifiée et de la microémulsion inverse.	- 155 -
3.1.1 Dilatométrie – procédés de densification	- 155 -
3.1.2 Taille de grain	- 156 -
3.1.3 Propriétés de conduction ionique	- 158 -
3.2 Autres procédés de frittage	- 160 -
3.2.1 Ajout d'un agent de frittage : $\text{H}_3\text{BO}_3$	- 160 -
3.2.2 Mélange de précurseurs amorphes avec les poudres cristallisées	- 161 -
3.2.3 Mélanges de poudres de granulométries différentes	- 162 -
3.3 Conclusion sur le composés LATPO	- 163 -
<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>- 167 -</b>
<b>Annexes</b>	<b>- 171 -</b>

## INTRODUCTION

---

Parmi les dispositifs de stockage d'énergie utilisés quotidiennement dans nos modes de vie actuels, les batteries lithium ion occupent une place prépondérante. Leur développement et leur miniaturisation a largement contribué à l'expansion des systèmes transportables et mobiles. Néanmoins, les batteries commercialisées à l'heure actuelle fonctionnent essentiellement grâce à des électrolytes liquides ou gels. Or, ceux-ci sont souvent inflammables et possèdent une stabilité thermique limitée. Leur usage peut donc présenter des problèmes de sécurité puisqu'il implique des risques de corrosion ou de fuites. Dans ce contexte, l'élaboration de systèmes « tout solide » constitue un axe de recherche très intéressant qui nécessite le développement d'électrolytes dont l'efficacité devra être proche de celle des gels polymères actuellement utilisés. En effet, si les matériaux céramiques, qui pourraient jouer le rôle d'électrolytes solides, présentent des propriétés mécaniques, avec une grande résistance aux chocs, et une stabilité thermique remarquables, ils possèdent, pour l'instant, des propriétés de conduction ionique inférieures à celles des liquides ou des gels. Une des voies proposées par différents auteurs afin d'améliorer ces propriétés est la nanostructuration des échantillons. En effet, on peut supposer qu'en modifiant la microstructure des céramiques, et notamment la densité des interfaces grains / joints de grains il est possible de modifier également les mécanismes de transport de charge au sein de celles-ci<sup>1</sup>.

Dans ce contexte, les chercheurs du programme européen IRSES « Nanolicom » ont souhaité déterminer l'influence de la taille de grain sur les propriétés de transport de conducteurs par les ions lithium. Cette étude implique, dans un premier temps, de synthétiser et de caractériser d'un point de vue structural et microstructural les poudres nanométriques, avant d'analyser leur comportement dynamique et les mécanismes de conduction. Cette thèse s'inscrit totalement dans ce projet puisqu'elle porte sur l'élaboration, la mise en forme et la caractérisation électrique de conducteurs par les ions lithium.

Nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement à deux composés cristallins déjà largement étudiés sous forme de poudres micrométriques : le composé pérovskite  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  (LLTO) et le composé NASICON  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATPO). Ceux-ci sont connus pour leurs conductivités ioniques de grain ( $\sigma \approx 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante) qui sont parmi les meilleures mesurées pour des électrolytes solides au lithium<sup>2,3</sup>. En revanche, lorsqu'ils sont mis sous forme de céramiques, l'importante résistivité des joints de grains fait chuter la conductivité totale des matériaux de deux ou trois ordres de grandeurs.



# INTRODUCTION

---

Il semblait donc intéressant d'étudier l'effet de la nanostructuration sur ces propriétés en développant d'abord des méthodes de synthèse permettant de former des nanoparticules puis des techniques de mise en forme et de densification préservant au maximum les tailles de grains. L'ensemble des méthodes utilisées et des résultats obtenus est présenté dans ce manuscrit qui s'articule en cinq chapitres.

Le premier chapitre propose une étude bibliographique qui, après un rappel sur les matériaux électrolytes solides et l'intérêt de leur nanostructuration, est consacrée plus particulièrement aux deux composés qui ont fait l'objet de ce travail :  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  (LLTO) et  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATPO). Leurs caractéristiques structurales sont décrites ainsi que leurs principales propriétés. Les voies de synthèse et les méthodes de frittage déjà testées et rapportées dans la littérature pour l'élaboration de ces composés pérovskite et NASICON sont également présentées.

La première partie du second chapitre est dédiée à la présentation des méthodes de synthèse qui ont été développées et optimisées lors de cette thèse, avec notamment les voies sol-gel, hydro- ou solvothermale, Pechini modifiée ou encore les microémulsions inverses. La deuxième partie décrit les différentes techniques de caractérisations utilisées comme la diffraction des rayons X, les analyses thermiques ou la spectroscopie d'impédance.

Le troisième chapitre est entièrement consacré à l'étude du composé pérovskite LLTO. Les résultats des différentes méthodes de synthèse par chimie douce y sont détaillés et comparés. Les conditions expérimentales favorisant la pureté des produits ainsi que la nanostructuration des poudres sont mises en évidence. Une dernière partie propose une comparaison de certaines propriétés physiques, telles que la réactivité des poudres vis-à-vis de l'eau, entre les nanoparticules obtenues et les poudres micrométriques issues de la synthèse par voie solide.

Le composé NASICON LATPO fait l'objet du quatrième chapitre avec la présentation des différentes synthèses par voie liquide qui ont été développées. Les paramètres de synthèse influençant la pureté et la taille des poudres formées ont été déterminés par diffraction des rayons X, analyses thermiques et microscopies électroniques. Une comparaison par spectroscopie Raman des phases synthétisées par chimie douce et voie solide est proposée ainsi qu'une étude des propriétés d'échange topotactique  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  dans l'eau.

Finalement, le cinquième chapitre propose les premiers résultats des mesures électriques effectuées sur les composés LLTO et LATPO. L'accent est d'abord mis sur la mise en forme et le frittage des échantillons, ces étapes étant cruciales pour la préparation de

## INTRODUCTION

---

céramiques denses, tout en essayant de préserver la nanostructuration des poudres. Les propriétés de conduction ionique des échantillons, déterminées par spectroscopie d'impédance complexe sont ensuite présentées et comparées.

### Références

- (1) Maier, J. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 805–815.
- (2) Inaguma, Y.; Liqun, C.; Itoh, M.; Nakamura, T.; Uchida, T.; Ikuta, H.; Wakihara, M. *Solid State Commun.* **1993**, *86*, 689–693.
- (3) Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanak, N.; Adachi, G.-Y. *Solid state ionics* **1990**, *40-41*, 38–42.



# Chapitre I

## Bibliographie

Après une première partie introduisant les matériaux électrolytes et leur utilisation au sein de systèmes électrochimiques entièrement solides, ce premier chapitre est essentiellement consacré à l'étude bibliographique de la phase pérovskite  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  (LLTO) et de la phase NASICON  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATPO). Leurs structures cristallines ainsi que les différentes méthodes de synthèse et de densification, qui ont déjà été rapportées dans la littérature, sont décrites. Enfin, certaines propriétés spécifiques, notamment la conduction ionique, sont présentées pour chacune des phases.



## 1. Dispositifs électrochimiques et électrolytes solides

### 1.1 Généralités, historique

Le siècle passé a vu des progrès remarquables dans le domaine des conducteurs ioniques à l'état solide, de la découverte de nombreux nouveaux électrolytes solides et de conducteurs mixtes, à l'élaboration de méthodes électriques et électrochimiques<sup>1</sup> pour leur évaluation et leur étude, permettant la compréhension des phénomènes de transport. L'étude de la conduction ionique à l'état solide est née il y a presque 200 ans, lorsque Faraday a découvert que  $\text{PbF}_2$  et  $\text{Ag}_2\text{S}$  étaient de bons conducteurs de l'électricité<sup>2</sup>. Par la suite, leur développement a été relativement limité jusqu'en 1937 quand Baur et Preis ont fait la découverte importante de la première pile à combustible à oxyde solide, avec de la zircone stabilisée à l'yttrium en tant qu'électrolyte. Par la suite, en 1957, Kiukkola et Wagner ont mené de vastes mesures potentiométriques utilisant des capteurs électrochimiques à base d'électrolytes solides<sup>3</sup>. De là, un élan d'enthousiasme s'est établi suite à la découverte de la grande mobilité des ions dans la  $\beta$ -alumine ( $\text{M}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ , où  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}, \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ , etc.) par Yao et Kummer en 1967<sup>4</sup>. La  $\beta$ -alumine est un excellent électrolyte solide dont la structure est constituée d'un squelette ionocovalent rigide qui forme un sous réseau favorable à la mobilité des ions. Cette découverte a stimulé les recherches sur les nouveaux conducteurs superioniques présentant ce type de structure cristalline. Un autre progrès a été apporté quand Hong, Goodenough et al.<sup>5</sup> ont rapporté une conductivité élevée dans les structures impliquant des unités polyédriques. Ce type de structure consiste en un squelette (ou sous-réseau) rigide (immobile) qui comporte un grand nombre de sites interstitiels interconnectés permettant ainsi le déplacement tridimensionnel et à longue distance de petits cations monovalents.

Depuis 1970, la recherche de nouveaux matériaux pour améliorer les systèmes électrochimiques, en particulier pour la transformation et la conservation de l'énergie électrique et pour les capteurs chimiques, est largement développée. L'électrolyte est un des éléments importants de ces systèmes électrochimiques et l'amélioration de la conductivité des électrolytes solides reste, aujourd'hui, un défi majeur dans la recherche. Les conducteurs inorganiques solides aux ions lithium attirent toujours un grand intérêt car ils peuvent présenter plusieurs avantages, par exemple, une fenêtre de stabilité électrochimique haute, une bonne stabilité thermique, une résistance mécanique élevée et la possibilité de miniaturisation par la préparation de films minces ou épais<sup>6,7</sup>.

## 1.2 Intérêt de la nanostructuration

Beaucoup de conducteurs ioniques céramiques présentent une conductivité de grains très intéressante<sup>8,9</sup> mais la résistance des joints de grains au sein des échantillons reste élevée et limite considérablement les applications de ces céramiques polycristallines. Les propriétés électriques des joints de grains diffèrent essentiellement de la matrice de grains (bulk) à cause de l'existence de liaisons tendues ou manquantes dans la région d'interface qui peuvent conduire à un changement de la mobilité du porteur de charge. Les effets structurels ou de charge d'espace dans cette région interfaciale ont été proposés pour expliquer ces variations<sup>10,11,12</sup>. En outre, sur la base du modèle de couche noyau-charge d'espace (core-space-charge layer model), il a été montré que la résistance des joints de grains peut varier en fonction de la taille des grains.

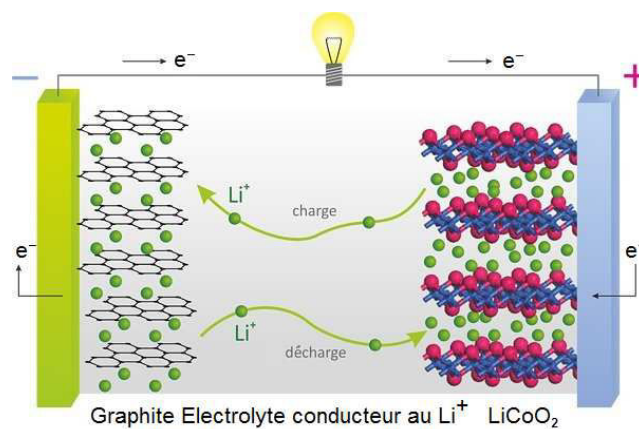
Ces suggestions ont été confirmées expérimentalement sur les nanomatériaux en oxyde de zirconium stabilisés, où il a été montré que la conductivité spécifique des joints de grains peut être augmentée par l'obtention de grains de dimensions nanométriques<sup>13,14</sup>. Cet effet de taille, qui est basé sur l'effet de confinement quantique-mécanique, conduit à l'augmentation de l'énergie des électrons délocalisés avec la diminution de taille. L'importance de ces « nanoionics » pour l'électrochimie vient du fait que la densité d'interfaces devient très élevée lorsque la taille des particules diminue. Cette augmentation de la densité d'interface peut alors conduire à une modification radicale de l'ensemble des propriétés de transport des solides ioniques<sup>15</sup>. Un exemple bien connu est le travail effectué par Demetry et Shi<sup>16</sup>, dans lequel ils explorent le rutile nanocristallin ( $\text{TiO}_2$ ). Ils ont montré que la conductivité est améliorée à l'échelle nanométrique par rapport au matériau microcristallin, montrant que la résistance spécifique de joints de grains dans la structure nanocristalline est d'environ deux ordres de grandeur inférieure à celle de la structure microcristalline. Un autre travail effectué par Anselmi-Tamburini et al.<sup>17</sup> concerne le dopage de  $\text{CeO}_2$ . Ils ont effectué des mesures d'impédance AC et les résultats montrent une dépendance de l'impédance à la taille de grain. Lorsque celle-ci est inférieure à 20 nm, un seul demi-cercle d'impédance complexe a été observé et a été attribué à la conductivité de grains. Cette conclusion était étayée par les valeurs de résistance et de constante diélectrique, qui étaient en accord avec la conduction de grains de ce matériau. Ainsi, les résultats montrent l'absence de l'effet de blocage intergranulaire dont la disparition a déjà été rapportée précédemment, mais pas dans des matériaux massifs (bulk) avec une conductivité ionique pure, ce qui est le cas dans la présente étude. L'explication proposée pour ce phénomène est basée sur le modèle de charges d'espace. Il est supposé qu'avec un niveau de dopage élevé dans un matériau de très petite taille de grain, le potentiel au cœur des joints de grains diminue de façon significative ce qui conduit à

la disparition de l'effet de blocage des joints de grains. Par conséquent, les propriétés des conducteurs ioniques nanostructurés méritent d'être explorées de façon approfondie.

## 2. Batteries lithium-ion

### 2.1 Principe

De façon simplifiée, une batterie lithium-ion est constituée de deux électrodes (graphite et  $\text{LiCoO}_2$  sur la Figure I-1) séparées par une membrane perméable aux ions, baignant dans un électrolyte liquide (contenant donc des ions mobiles). Lorsque la batterie est en charge, les ions lithium se déplacent dans l'électrolyte de la cathode vers l'anode, forçant ainsi une accumulation électrochimique accompagnée d'une différence de potentiel entre les deux électrodes. En situation de décharge, la batterie est connectée à un circuit extérieur, dans lequel un courant électrique - transfert des électrons de l'anode vers la cathode via le circuit extérieur- apparaît du fait de la différence de potentiel, tandis que les ions lithium retournent à la cathode via l'électrolyte. Ce courant électrique induit par la différence de potentiel disparaît avec celle-ci, et un nouveau cycle de chargement de la batterie est alors nécessaire.



*Figure I-1 : Principe de fonctionnement de la première batterie aux ions lithium développée par la compagnie Sony en 1991.*

### 2.2 Conducteurs ioniques par les ions lithium

Actuellement, les électrolytes utilisés dans les batteries lithium-ion sont sous forme de liquides ou de gels avec notamment les conducteurs au lithium polymériques qui sont les leaders sur le marché. Cependant, ces systèmes présentent des défauts associés à la présence de fluide corrosif et inflammable qui implique des risques de fuites et éventuellement d'explosion et qui



limite les possibilités de miniaturisation. Leur remplacement par des électrolytes solides permettrait, non seulement d'améliorer leur durée de vie et leur densité d'énergie, mais éviterait également les risques liés aux liquides ou gels.

À cet égard, les conducteurs inorganiques ioniques solides au lithium présentent plusieurs avantages potentiels, comme une large gamme de stabilités électrochimique et thermique, qui sont importantes pour la sécurité, l'absence de fuite et de pollution, une haute résistance aux chocs et vibrations, et la possibilité de miniaturisation facile, surtout en utilisant la technologie de couches minces. Cependant, la technologie d'élaboration de films, qui est essentielle pour la fabrication d'une batterie de grande capacité, est considérée comme étant plus complexe que la technologie des matériaux céramiques.

La Figure I-2 montre l'évolution avec la température de la conductivité des principaux électrolytes solides inorganiques au lithium. Ceux-ci peuvent être séparés selon deux catégories : les matériaux cristallisés et les matériaux vitreux.

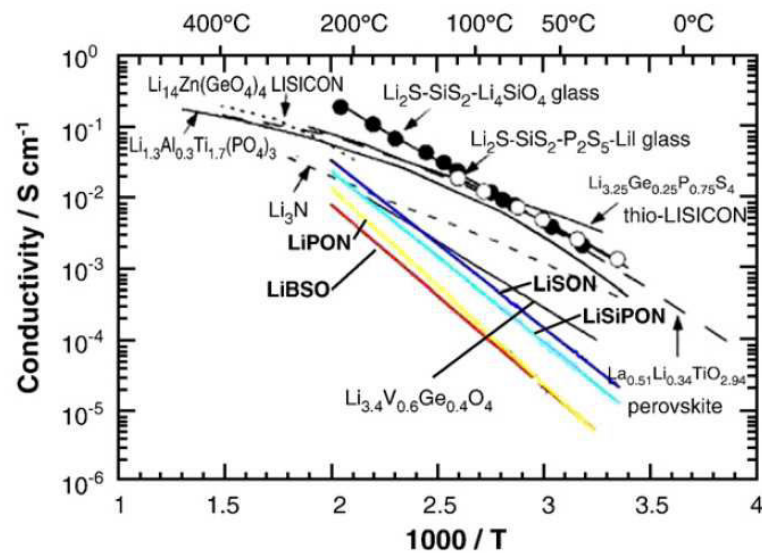


Figure I-2 : Tracés d'Arrhénius de la conductivité ionique de composés cristallins et amorphes conducteurs solides inorganiques aux ions lithium, adaptés de Levasseur et Pecquenard<sup>18</sup>.

Dans la suite de ce manuscrit nous allons nous intéresser plus particulièrement aux matériaux cristallisés. Pour remplacer les électrolytes liquides ou gels, ceux-ci doivent présenter des efficacités équivalentes. Or, comme cela a déjà été mentionné, les matériaux polycristallins peuvent présenter des résistances de joints de grains élevées malgré de bonnes performances de grains (bulk). Outre l'étude et l'optimisation des procédés de densification, la nanostructuration des matériaux semble être une voie prometteuse pour l'amélioration des propriétés de conduction totale de céramiques électrolytes.

## 2.3 Nanostructuration

Chengdu Liang et son équipe ont déjà proposé de réaliser des batteries à l'aide d'un électrolyte solide nanostructuré. Leurs résultats ont été publiés en janvier 2013 dans le *Journal ACS*<sup>19</sup>. Ils sont partis d'un matériau solide conventionnel très stable et compatible avec une anode métallique de lithium (qui pourrait être de 5 à 10 fois plus performante que les anodes à base de carbone actuellement utilisées) : le thiophosphate de lithium  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ . En préparant ce matériau sous forme de poudres nanostructurées, ils ont pu en modifier la microstructure de façon à la rendre fortement poreuse, ce qui a pour conséquence de conduire les ions mille fois mieux que dans la forme structurale initiale du matériau. L'utilisation d'un tel électrolyte solide permettrait ainsi, à la fois de s'affranchir des risques liés aux liquides ou gel, tout en permettant un cycle efficace de charge-décharge. L'équipe précise qu'ils utilisent une réaction en solution à température ambiante, qui est facilement adaptable à une production à grande échelle.

La nanostructuration semble donc être une technologie efficace pour l'amélioration des propriétés de conduction d'électrolytes polycristallins. Il paraît alors intéressant de tester ce procédé sur des électrolytes conducteurs par les ions lithium qui présentent déjà des propriétés de bulk intéressantes. Nous avons ainsi choisi deux matériaux polycristallins dont les conductivités ioniques sont parmi les plus élevées : le composé pérovskite  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  (LLTO) et le composé NASICON  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATPO). Ces deux phases sont présentées plus précisément dans la suite de ce chapitre.

## 3. Composé pérovskite $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ (LLTO)

### 3.1 Découverte et structure cristalline

Cette phase a été signalée pour la première fois en 1953 par Brous et al.<sup>20</sup>. Sa structure a été identifiée comme dérivée de la structure cubique pérovskite  $\text{ABO}_3$ . Dans cette structure les cations B sont entourés de 6 oxygènes formant ainsi des chaînes d'octaèdres  $\text{BO}_6$  liés par les sommets. Les cations A occupent les sites interstitiels du réseau, en coordinence cuboctaédrique [12], appelés « cages pérovskite ».

L'étude du système  $(\text{La},\text{Li})\text{TiO}_3$  a fait l'objet d'un nombre important de travaux<sup>21,22,23,24,25</sup> mais les données publiées sur la structure cristalline et les propriétés de ces oxydes sont assez contradictoires. Ceci est principalement dû à la complexité de la synthèse des échantillons. En particulier, la préparation d'oxydes par réactions en phase solide, qui comprend un traitement

thermique de longue durée à des températures de 1200-1300°C, implique une éventuelle perte de lithium et ainsi un décalage par rapport à la stoechiométrie nominale.

Le composé lacunaire  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$  ( $\square$  représentant une lacune) ( $0 < x < 0.16$ ) présente une conductivité ionique de  $\sim 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ( $E_a = 0.3$  à  $0.4 \text{ eV}$ ) à température ambiante pour  $x = 0.11$ , trouvée d'abord en 1987 par Belous et al.<sup>8</sup> puis mesurée par Inaguma et al. en 1993<sup>9</sup>. Cette conductivité ionique élevée s'explique par la structure cristalline de  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$ , où la concentration de sites vacants dans le sous-réseau de cages pérovskites permet le mouvement des ions lithium de lacunes en lacunes à travers des goulots d'étranglement formés par des plans carrés d' $\text{O}^{2-}$ <sup>26</sup>. En 1994, Kawai et Kuwano ont suggéré l'existence d'une distorsion quadratique de la pérovskite idéale<sup>27</sup>. Ils ont également démontré l'existence d'une solution solide dont le domaine continu ( $0.06 < x < 0.14$ ) a été publié l'année suivante par Robertson et al.<sup>28</sup>.

La structure du composé LLTO ( $x = 0.1$ ), proposée par Fourquet et al. en 1996<sup>22</sup>, présente une symétrie tétragonale (e.g. P4/mmm) avec  $a = b = 3.8741 \text{ \AA}$  et  $c \approx 2a = 7.7459 \text{ \AA}$  (Figure I-3). Le doublement du paramètre  $c$  par rapport à la structure pérovskite idéale s'explique par l'existence et la mise en ordre des lacunes au sein du composé. Les positions atomiques correspondantes sont regroupées dans le Tableau I-1.

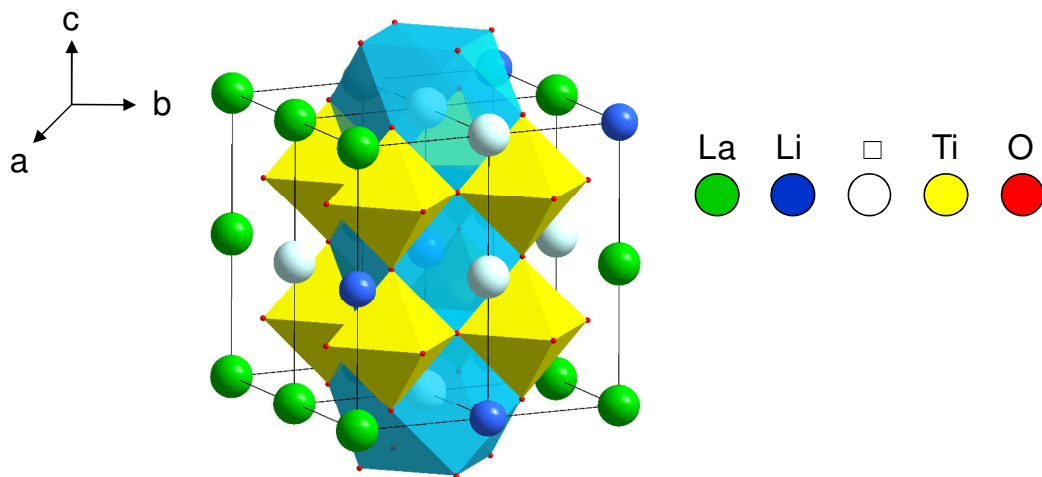


Figure I-3: Structure quadratique de LLTO<sup>29</sup>.

*Tableau I-1 : Positions atomiques déterminées par Fourquet et al. pour le composé LLTO dans le groupe d'espace  $P4/mmm$ .*

Atomes	site	Nombre d'atomes	x	y	z
<b>La1</b>	1a	0.784	0	0	0
<b>La2</b>	1b	0.32	0	0	1/2
<b>Ti</b>	2h	2	1/2	1/2	0.2670
<b>O1</b>	1c	1	1/2	1/2	0
<b>O2</b>	1d	1	1/2	1/2	1/2
<b>O3</b>	4i	4	0	1/2	0.251

Les positions attribuées au lithium ne sont pas mentionnées dans ce tableau car elles sont difficilement identifiables, l'atome de lithium ayant une densité électronique faible et n'étant pas détectable par diffraction des rayons X. Il est tout de même important de préciser que pour la plupart des auteurs, les atomes de lithium occupent les cages pérovskites en alternance avec les atomes de lanthane et les lacunes.

Par ailleurs, on doit noter que cette structure dépend fortement de la température et de la composition. D'autres systèmes cristallographiques ont ainsi été signalés.

La structure **cubique** de type pérovskite pour  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  a été rapportée dans plusieurs articles<sup>20,30,31,32</sup> pour des échantillons trempés à partir de températures élevées (au-dessus de  $1150^\circ\text{C}$ )<sup>33,34</sup>. Les ions  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$  et les sites vacants sont répartis statistiquement sur la structure. Les paramètres du réseau cristallin dans  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$  diminuent avec l'augmentation de  $x$ <sup>34</sup>. Dans le cas de  $\text{Li}_x\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ , il a été constaté qu'à température élevée le lithium s'évapore et les paramètres de maille augmentent pour  $x = 0.35$  et diminuent pour  $x = 0.30$  avec l'augmentation de la température de frittage de  $1150$  à  $1350^\circ\text{C}$ <sup>33</sup>. Il a également été constaté que des impuretés telles que des polytitanates de lithium ou de l'oxyde de lanthane apparaissent lorsque le temps de frittage est inférieur ou supérieur aux conditions optimales (6 heures à  $1350^\circ\text{C}$ )<sup>35</sup>.

La structure **hexagonale** a été trouvée par l'étude par diffraction des neutrons<sup>36</sup>. La maille unitaire hexagonale  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0.06$ ) est associée à un changement d'inclinaison d'octaèdres  $\text{TiO}_6$ . Les paramètres de maille sont  $a = 5.4711 \text{ \AA}$  et  $c = 13.404 \text{ \AA}$ , (groupe d'espace  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$ ), ce qui correspond à l'un des systèmes octaédriques de Glazer pour les structures pérovskite<sup>37</sup>, qui sont acceptables lorsque l'inclinaison des octaèdres est faible (comme dans le

cas de  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{LaCuO}_3$  ou  $\text{LaNiO}_3$ ). Les atomes de La, Ti et O occupent les positions 6a (0 0 1/4), 6b (0 0 0) et 18e (x 0 1/4) respectivement. Les ions  $\text{Li}^+$  sont dans le centre de la fenêtre formée par quatre octaèdres  $\text{TiO}_6$  avec des longueurs de liaisons Li-O comprises entre 1.81 et 2.07 Å. Les recherches sur  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  par TEM et SIMS ont identifié un cadre rigide formé par La-Ti-O dans lequel la mise en ordre des ions  $\text{La}^{3+}$  conduit à une surstructure avec le doublement des paramètres de maille<sup>32</sup>.

Enfin, une maille **orthorhombique** a été rapportée dans le cas d'une quantité très limitée de Li ( $x < 0.08$ ) dans  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$ <sup>38</sup>.

### 3.2 Méthodes de synthèse de LLTO

Les propriétés de n'importe quel matériau peuvent être modifiées selon la taille et la morphologie des cristallites. Cela peut notamment impliquer une évolution de certaines propriétés physiques : abaissement du point de fusion ou de la température de début de frittage, augmentation des conductivités électronique ou ionique<sup>39</sup>. Lors du traitement traditionnel d'une céramique, la microstructure des échantillons peut présenter une large distribution de tailles des grains, et inévitablement, un certain degré de porosité. Cela peut être dû à une hétérogénéité de croissance et/ou des inclusions d'impuretés pendant l'étape de traitement. Il est donc nécessaire d'étudier rigoureusement les procédés de synthèse de la phase.

Beaucoup d'informations sur LLTO ont été regroupées dans la thèse de Michaël Roffat<sup>40</sup>. De nombreuses méthodes de synthèse ont été décrites pour la fabrication de LLTO, telles que : 1) la réaction à l'état solide<sup>20,8</sup>; 2) la co-précipitation de précurseurs<sup>41</sup>; 3) le chauffage par micro-ondes ; 4) la voie sol-gel<sup>42</sup>; 5) la méthode des complexes polymérisables (Pechini modifiée).

#### 3.2.1 Réaction à l'état solide

Pour la synthèse de matériaux conducteurs aux ions  $\text{Li}^+$  possédant une structure de pérovskite, la méthode la plus courante est la réaction à l'état solide (SSR Solid State Reaction)<sup>43,44</sup> à partir d'oxydes, de carbonates ou de nitrates. Par rapport aux autres méthodes de synthèse (co-précipitation, procédé sol-gel<sup>45,46</sup>) connues, le procédé par voie solide est très simple de mise en œuvre mais nécessite des températures élevées et ne donne pas une bonne homogénéité chimique. Notamment, lors de la synthèse des matériaux à base de lithium à structure pérovskite, cette température élevée peut provoquer la vaporisation de l'oxyde de lithium. Enfin, cette méthode SSR conduit à la formation de particules micrométriques.

Une synthèse par voie solide à relativement basse température avec assistance micro-onde a tout de même été entreprise : Bhat M.H. et al.<sup>47</sup>, ont broyé un mélange de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  avec du carbone amorphe, par la suite celui-ci a subi une radiation micro-onde pendant 5-6 min. Enfin, le produit pur a été obtenu après un traitement thermique à  $700^\circ\text{C}$  pendant 3 heures pour éliminer le carbone.

Néanmoins, pour la synthèse de nanomatériaux les méthodes par voie liquide sont les plus prometteuses. Elles sont présentées ci-après.

### 3.2.2 Méthode des Complexes Polymérisables (Pechini modifié)

La méthode des complexes polymérisables, appelée aussi « liquid-mix », a été brevetée par M. Pechini en 1967<sup>48</sup> et concerne la préparation de titanates et de niobates alcalino-terreux. Ce procédé permet d'obtenir une résine polymérique à partir des précurseurs complexés.

La formation de la résine servant de précurseur comprend essentiellement deux réactions:

- 1) Une chélation entre les cations (initialement sous forme de sels métalliques solubilisés) et un acide hydroxycarboxylique (acide citrique, acide lactique, acide tartrique et acide glycolique) ;
- 2) Une réaction d'estérification entre les fonctions non liées de l'acide hydroxycarboxylique et le polihydroxyalcool (éthylène glycol)<sup>49</sup>. Un polyester est ainsi obtenu. L'évaporation de l'eau par chauffage favorise ensuite la ramification du polymère jusqu'à formation d'une résine.

Les Figure I-4 et Figure I-5, ci-après, illustrent les mécanismes de formation d'une résine précurseur.

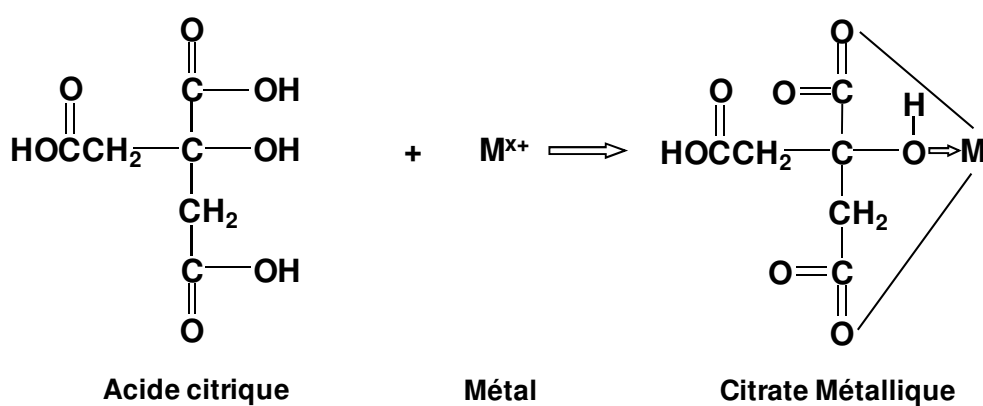


Figure I-4: Réaction de complexation du métal par l'acide citrique.

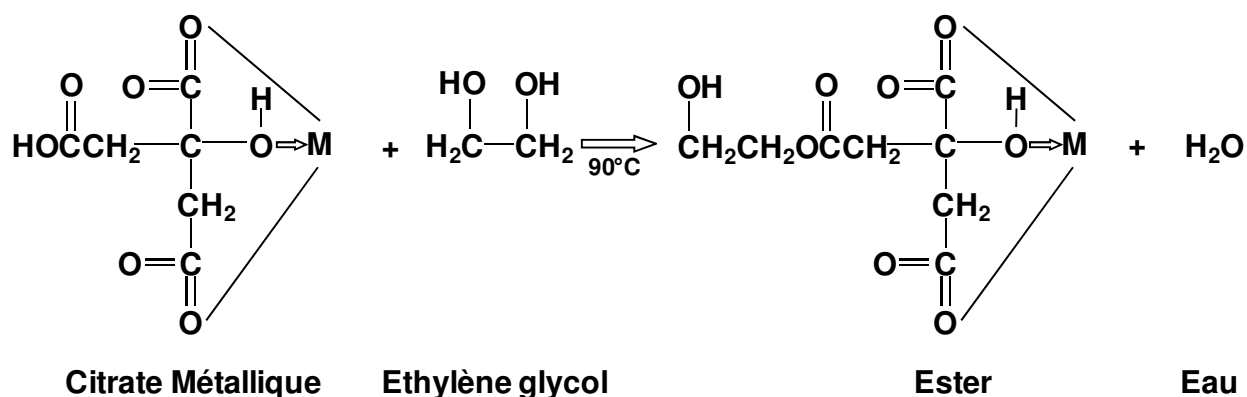


Figure I-5: Réaction d'estérification entre l'éthylène glycol et le citrate métallique.

LLTO a été synthétisé par cette voie, pour la première fois, par Ruiz et al.<sup>50</sup>. Les nitrates de lithium et de lanthane ainsi que l'oxyde de titane ont été utilisés en tant que produits de départ. Par la suite, l'équipe de C. Bohnké<sup>51,15</sup> a beaucoup utilisé ce procédé avec, comme réactifs, le titane métallique, l'oxyde de lanthane et le carbonate de lithium. Dans cette méthode, les cations sont complexés par l'acide citrique, l'estérification est réalisée par l'ajout d'éthylène glycol. Le traitement thermique des précurseurs à 900°C pendant 2h conduit à l'obtention d'un produit pur, homogène, constitué de grains de quelques centaines de nanomètres. Li et al.<sup>52</sup> ont utilisé un alcoxyde comme source de titane. Dans le travail de Kobylanskaya et al.<sup>53</sup> réalisé en parallèle de nos propres études, des solutions aqueuses de nitrates de lithium et de lanthane sont mélangées avec l'acide citrique. En parallèle, le tétrachlorure de titane est dissous dans l'isopropanol et l'acide citrique avant l'ajout d'éthylène glycol. Les deux solutions sont mélangées et chauffées à 70°C jusqu'à l'évaporation complète de l'isopropanol. Ensuite, la résine est « séchée » à 135°C pendant 30 heures. Le traitement thermique à 700°C du précurseur obtenu après une calcination à 300°C permet d'obtenir des grains d'une taille de 15 nm en moyenne. Le coût d'un tel procédé est relativement faible.

### 3.2.3 Voie sol-gel

LLTO a été synthétisé par la voie sol-gel pour la première fois en 1996 par Wohrle et al.<sup>42</sup> Le produit pur a été préparé à partir de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{LiNO}_3$  dissous dans l'eau et de l'alcoxyde  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  dissous dans du 1-propanol. Le mélange est d'abord porté à 70°C pour former un gel, puis à 95°C pendant 5 heures et / ou à 100°C pendant 12 heures pour le séchage, puis à 400-700°C pendant 12 heures pour la décomposition. Le produit est ensuite fritté/traité thermiquement de préférence, à 1300°C pendant 1 heure. Les titanates de lithium et de lanthane de type pérovskite qui ont été préparés de cette façon sont de préférence refroidis lentement, par

exemple à une vitesse de refroidissement de  $100^{\circ}\text{C.h}^{-1}$ , après le traitement thermique pour éviter d'obtenir une phase métastable présentant une structure cubique. Brousse et al.<sup>54</sup> ont utilisé une synthèse similaire en remplaçant l'isopropoxyde de titane par  $\text{TiCl}_4$ .

Cette méthode convient pour l'élaboration de couches minces. Kitaoka et al.<sup>55</sup> ont utilisé comme produits de départ des alcoxydes de titane, de lithium et de lanthane, ou bien des acétates de lithium et de lanthane. Dans la solution de précurseurs « tout alcoxydes », l'alcoxyde de lithium est dissous dans du 2-méthoxyéthanol sous flux sec d'azote. Les deux autres alcoxydes sont ajoutés ensuite. Le mélange, contenant aussi de l'eau et de l'acide nitrique, est chauffé à reflux à  $105^{\circ}\text{C}$  pendant 1h. La seconde synthèse commence par la dissolution des acétates dans un mélange de 2-méthoxyéthanol, d'acide chlorhydrique concentré et d'eau. A cette solution est ajouté l'alcoxyde de titane. A partir des sols obtenus, des dépôts par dip-coating sont réalisés à température ambiante. L'impureté  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a été détectée. La même impureté a été signalée par C. Bohnké et al.<sup>56</sup>.

La méthode sol-gel a été également employée pour la préparation de LLTO macroporeux. Le sol Li-La-Ti-O a été préparé à partir des acétates de lithium et de lanthane, et de tétraisopropoxyde de titane. Les acétates ont été dissous dans l'eau et l'alcoxyde dans un mélange d'acide acétique et d'isopropanol. Les deux solutions ont été mélangées. Les proportions stœchiométriques de  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ,  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  étaient 0.35 : 0.55 : 1 : 10 : 20 : 140. Des particules de polystyrène de 3  $\mu\text{m}$  de diamètre sont utilisées comme gabarit. Le traitement thermique permet d'obtenir le produit final qui possède des pores d'environ 1.5  $\mu\text{m}$ .

### **3.2.4 Méthode de co-précipitation**

Dans le procédé développé par Belous et al.<sup>57</sup>, l'ammoniaque est ajoutée à une solution aqueuse contenant les sels de produits de départ (carbonate de lithium, nitrate de lanthane et tétrachlorure de titane). L'ammoniaque provoque alors la précipitation de l'ensemble des sels sous forme d'hydroxydes principalement. Après filtration et séchage du précipité, un traitement thermique à  $1280^{\circ}\text{C}$  permet de former la phase pure de LLTO. Ce procédé est facile de mise en œuvre mais la cristallisation se produit en plusieurs étapes et donne lieu à des morphologies spécifiques, en dendrites notamment, qui ne sont pas favorables à la densification nécessaire à la formation d'électrolytes.



### 3.2.5 Synthèse hydrothermale

Dans cette méthode<sup>58</sup>, la quantité stœchiométrique de gels de  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $3 < x < 8$ ) a été préparée à partir d'une solution de  $\text{TiOCl}_2$  additionnée de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Ces gels ont été lavés pour éliminer les chlorures.  $\text{La}_2\text{O}_3$  dissous dans  $\text{HNO}_3$ , puis précipité sous forme de  $\text{La}(\text{OH})_3$  et filtré, est mélangé avec le gel de  $\text{TiO}_2$ . Le mélange est chauffé à  $150^\circ\text{C}$  dans un tube de Téflon bouché pendant 4h dans des conditions hydrothermales. Le produit réactionnel est filtré.  $\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  est ajouté seulement après cette étape pour préparer le précurseur qui est enfin traité thermiquement à  $900^\circ\text{C}$  pendant 5h puis à  $1200^\circ\text{C}$  4h.

Il est important de noter qu'un milieu alcalin est recommandé en synthèse hydrothermale. Une concentration élevée de  $\text{KOH}$ , par exemple, peut dissoudre  $\text{TiO}_2$ <sup>59</sup>.

## 3.3 Frittage

Le frittage est un procédé de densification de céramiques permettant de souder les grains entre eux afin de limiter la contribution des joints de grains<sup>60</sup>. Ce procédé, qui consiste à traiter thermiquement des matériaux pulvérulents, conduit généralement à une croissance des grains. Dans le cas de composés nanostructurés, certaines techniques non conventionnelles peuvent être utilisées dans le but de limiter cette croissance.

### 3.3.1 Frittage classique

Le procédé classique de frittage consiste, après la mise en forme du matériau, en un traitement thermique à haute température (plus de  $700^\circ\text{C}$ ) pendant plusieurs heures. Il mène à des échantillons denses mais favorise la croissance des grains.

Dans le cas de LLTO, un frittage classique effectué au dessus de  $1100^\circ\text{C}$  permet d'obtenir des pastilles présentant des densités relatives supérieures à 90%<sup>9</sup>.

Nous pouvons noter également qu'afin d'augmenter la densité des céramiques tout en conservant une petite taille des grains, un frittage rapide a été entrepris pour les phases du système  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ <sup>61</sup>. Les échantillons ont été traités thermiquement rapidement à  $1300^\circ\text{C}$  puis de nouveau à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 1h dans l'air. Les vitesses de chauffage et de refroidissement pendant le frittage rapide étaient d'environ  $150^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Les pastilles obtenues sont plus denses mais la croissance des grains n'a pas été limitée efficacement.

### 3.3.2 Frittage flash par plasma (Spark Plasma Sintering — SPS)

Par l'application simultanée d'une charge et d'un courant continu de grande intensité, la technique permet le frittage complet de poudres en seulement quelques minutes. Son avantage principal est que, étant donnés la vitesse élevée de montée en température et les temps de palier relativement courts, la densification du matériau ne s'accompagne pas, ou très peu, de croissance cristalline.

L'influence de la température de frittage sur les propriétés de LLTO a été étudiée par Mei et al.<sup>62</sup> qui ont effectué un frittage SPS pendant 3 minutes. L'inconvénient de cette méthode pour LLTO est la réduction de  $\text{Ti}^{4+}$  vers  $\text{Ti}^{3+}$ , qui implique que les pastilles subissent ensuite un recuit de réoxydation à 900°C pendant 3 heures. Les valeurs de conductivités obtenues sont du même ordre de grandeur qu'après le frittage classique<sup>63</sup>.

### 3.3.3 Ajout d'agents de frittage

Pour améliorer le procédé de frittage, un ou plusieurs composés chimiques, qui fonctionneront comme des liants au sein des céramiques et créeront des flux de diffusion de matière, peuvent être ajoutés. Ils pourront soit créer une phase liquide aux interfaces des grains, soit entrer en très faible proportion dans la composition des grains (la chimie du solide parle alors de dopant), soit former une phase secondaire. Les impuretés peuvent ainsi parfois jouer le rôle d'agents de frittage<sup>60</sup>.

$\text{TiO}_2$  a été cité dans plusieurs articles comme un agent de frittage, notamment pour les systèmes issus de synthèses par chimie douce et dont les grains peuvent présenter certaines « impuretés » en surface<sup>61</sup>.

Chen et al.<sup>64</sup> ont augmenté la conductivité de LLTO synthétisé par sol-gel en y ajoutant le composé amorphe  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO). Les grains de la phase LLZO ne se forment pas au sein du matériau, cependant les joints de grains sont enrichis en zirconium. Cela donne lieu à une importante augmentation de la conductivité des joints de grains. Les céramiques à base de LLTO fritté à 1350°C avec 5 % en masse de LLZO présentent une conductivité totale élevée d'environ  $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  et une conductivité de joints de grains de  $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à la température ambiante.

Mei et al.<sup>65</sup> ont étudié l'introduction de silice amorphe dans les joints de grains de LLTO afin d'améliorer l'effet des joints de grains. Les résultats ont montré que la conductivité ionique totale peut être améliorée jusqu'à  $1 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à  $T_{\text{amb}}$ . Nous pouvons penser qu'une couche amorphe se forme à la surface des grains et que celle-ci améliore le flux de diffusion du lithium.

### 3.4 Propriétés

La propriété principale de LLTO à laquelle nous nous sommes intéressés est la conduction ionique par les ions lithium. Cependant ce composé présente d'autres propriétés.

Les propriétés diélectriques ont été examinées par Varaprasad et al.<sup>66</sup> qui ont mis en évidence une hystérésis et un pic d'anomalie diélectrique à 67°C dans  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Sur ce résultat, ils ont conclu que LLTO possède un comportement ferroélectrique et antiferroélectrique.

L'échange ionique  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  est également important du point de vue de la stabilité du matériau. Quelques études ont montré l'existence de réactions d'échange topotactique entre le proton  $\text{H}^+$  et  $\text{Li}^+$  en milieu acide<sup>67</sup>, neutre, et même dans l'air humide, dans des composés micro- et nanostructurés<sup>68,69,70</sup>.

#### 3.4.1 Propriétés de conduction

Les propriétés de conduction ont fait l'objet de nombreuses études et différentes valeurs de conductivité ont été rapportées dans la littérature. Tout d'abord, Belous et al.<sup>71</sup> ont signalé la conductivité la plus élevée dans le système  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$  pour  $x = 0.11$ , avec  $\sigma_{\text{gr}} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 760K. Puis, en 1993, Inaguma et al.<sup>9</sup> ont trouvé  $\sigma_{\text{gr}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  avec  $E_a = 40 \text{ eV}$  à  $T_{\text{amb}}$  pour la même composition. Enfin, en 1998, Harada et al.<sup>34</sup> ont rapporté  $\sigma_{\text{gr}} = 6.88 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  avec  $E_a 0.35 \text{ eV}$  à  $T_{\text{amb}}$  pour des échantillons préparés par voie solide.

Une revue sur l'étude de ces propriétés de conduction a été proposée par O. Bohnké<sup>29</sup>. Les questions concernant les mécanismes de conduction et la dynamique des ions lithium sont discutées en se basant sur de nombreux travaux<sup>72,73,74</sup>. Généralement, les diagrammes d'impédance complexe, enregistrés pour des céramiques LLTO et tracés dans le plan de Nyquist, présentent deux demi-cercles. Le premier, à hautes fréquences ( $10^5 \text{ Hz}$ ), est attribué au comportement des grains, tandis que celui à basses fréquences (200 Hz) est associé aux joints de grains. Ces attributions ont été faites à partir des valeurs de fréquences caractéristiques et des capacités mesurées expérimentalement. L'évolution des parties réelles et imaginaires de l'impédance complexe en fonction de la fréquence met clairement en évidence les contributions de grains, de joints de grains, et l'effet des électrodes.

A partir des données obtenues à différentes températures, l'évolution thermique de la conductivité  $\sigma_{\text{AC}}$  peut être tracée, comme le montre la Figure I-6 de droite. La courbe montre une inflexion à haute température, suggérant un changement dans le mécanisme de conduction autour

de 210 K. Ce dernier n'est pas un changement structural, la diffraction des rayons X n'indiquant aucune transition entre 4 K et 1600 K.

En dessous de 210 K, l'évolution de  $\sigma_{AC}$  avec la température suit une loi d'Arrhenius : le mécanisme de conduction est alors thermiquement activé avec une énergie d'activation d'environ 0,2 eV. Au dessus de 320 K, l'évolution des valeurs de  $\sigma_{AC}$  peut être reconstruite à l'aide d'une loi de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)<sup>75,76</sup>. Le mécanisme de conduction serait alors thermiquement assisté avec une très faible énergie d'activation. Ce sont l'ouverture et la fermeture des goulots d'étranglements selon l'axe c du cuboctaèdre (oxygènes O3) qui permettent aux ions de migrer de site en site (Figure I-7). Cette idée a été confirmée ensuite par Leon et al.<sup>77</sup>.

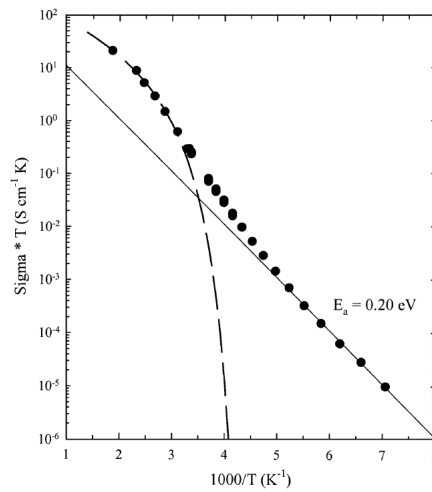


Figure I-6 : Tracé selon Arrhenius de l'évolution thermique de la conductivité de  $Li_{0.3}La_{0.57}TiO_3$ .

La droite représente la loi d'Arrhenius et les pointillés la relation VTF.

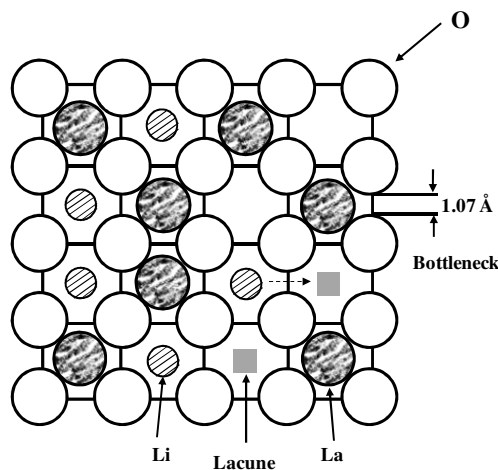


Figure I-7: Représentation schématique des goulots d'étranglement présents sur les chemins de conduction empruntés par les ions lithium dans LLTO. Le diamètre de goulot est estimé à 1.07 Å en utilisant la maille de perovskite idéale,  $a_p = 3.874$  Å, et un rayon ionique 1.4 Å pour  $O^{2-}$ <sup>78</sup>.

Vijayakumar et al.<sup>79</sup> ont étudié le composé préparé par la méthode Pechini. Ils ont fritté les pastilles à différentes températures et ont observé pour les températures de frittage comprises entre 1000°C et 1200°C, le temps de frittage n'a pas d'influence importante sur la valeur de la conductivité des grains.

### 3.5 Applications

LLTO attire l'attention de nombreux groupes de chercheurs dans le monde grâce à son application possible en tant qu'électrolyte solide dans divers dispositifs électrochimiques, par exemple, les batteries au lithium tout solide, les capteurs potentiométriques et les écrans électrochromes<sup>80</sup>.

En 1997, C. Bohnké a mis en évidence la possibilité d'utiliser LLTO en tant qu'élément sensible aux variations de pH de solutions aqueuses. En fonction des conditions de frittage de la céramique, il est possible soit de la rendre sensible au pH, pour en faire un capteur, soit de la rendre insensible au pH. Dans ce dernier cas, il est possible de l'utiliser comme électrode de référence céramique. Deux brevets sur ces sujets ont été déposés<sup>81,82</sup>.

L'utilisation de LLTO dans une pile aux ions lithium est annoncée dans le brevet déposé par Woehrle et al.<sup>83</sup>. Si certains travaux ont envisagé une application en tant que cathode<sup>84,85</sup>, l'utilisation principale reste l'électrolyte. En revanche, LLTO n'est pas compatible avec le lithium métallique utilisé en tant qu'anode, la réaction entre ces deux matériaux provoquant la réduction des ions  $Ti^{4+}$  en  $Ti^{3+}$  et ainsi l'apparition de conduction électronique. D'autres matériaux pour anode doivent alors être envisagés, comme par exemple  $Li_4Ti_5O_{12}$ <sup>54</sup>.

## 4. Composé NASICON $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ — LATPO

### 4.1 Découverte et structure cristalline

Le système  $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  appartient à la famille structurale NASICON (NATrium Super Ionic CONductor)<sup>86</sup> qui est aussi connue pour présenter une structure favorable à la conduction ionique. Le composé LATPO dérive du composé  $LiM_2(PO_4)_3$  (où  $M = Ge, Ti$  et  $Zr$ )<sup>87</sup>. La famille NASICON a été découverte en 1967 par Sljukic et al.<sup>88</sup>. Elle représente un ensemble de phases de même type structural et a pour formule générale  $A_xM_2(XO_4)_3$  où :  $A =$  alcalins, alcalino-terreux ou lanthanides... ;  $M =$  métal de transition et  $X = Si^{4+}, P^{5+}, As^{5+}$ .

Le premier membre de cette famille est  $NaZr_2(PO_4)_3$ . Sa structure a été résolue par Hagman et Kierkegaard en 1968<sup>86</sup>. Ce composé cristallise dans le système trigonal, sa structure

adoptant le groupe d'espace  $R\bar{3}c$  ( $Z = 6$ ,  $a \approx 8.5 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 22 \text{ \AA}$ ). La structure est constituée d'octaèdres  $ZrO_6$  et de tétraèdres  $PO_4$ , formant un réseau 3D de canaux interconnectés. Le motif de base  $Zr_2(PO_4)_3$  est appelé « motif lanterne » en raison de sa forme, il est constitué de deux octaèdres  $ZrO_6$  pontés par trois tétraèdres  $PO_4$  et est lié à six autres motifs identiques (Figure I-8).

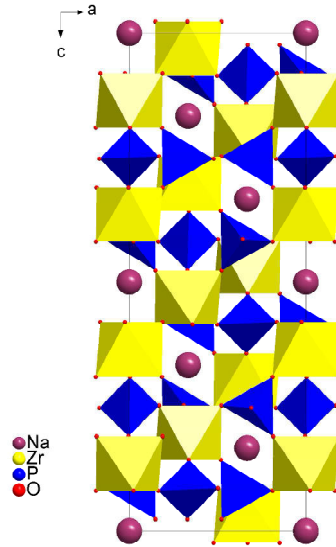


Figure I-8 : Projection de la structure de  $NaZr_2(PO_4)_3$  dans le plan (010).

Si la structure idéale NASICON cristallise dans une maille rhomboédrique de groupe d'espace  $R\bar{3}c$ <sup>89</sup>, des distorsions avec notamment des pertes de symétries ou l'apparition de surstructures ont été rapportées pour certaines compositions spécifiques<sup>90,91</sup>. Dans le réseau NASICON idéal  $A_xM_2(XO_4)_3$ , les cations A peuvent occuper essentiellement deux types de positions : 1) les sites M1 situés le long de l'axe  $c$ , en symétrie  $\bar{3}$ -position 6b (0,0,0) du groupe d'espace  $R\bar{3}c$ -, qui possèdent une coordinence [6] en oxygènes ; 2) les sites M2, situés entre les colonnes de motifs  $M_2(PO_4)_3$ -position 18e ( $x,0,1/4$ ) du groupe d'espace  $R\bar{3}c$ -, en coordinence [10] (Figure I-9). L'ion  $Li^+$  a un très faible rayon ionique ( $0.76 \text{ \AA}$ ), le site M2 ne convient donc pas pour l'accueillir. Différents auteurs ont effectivement montré l'existence d'un autre site, en position générale 36f ( $x,y,z$ ), qui se trouve entre les sites M1 et M2, ou en périphérie du site M1<sup>90,91,92</sup>.

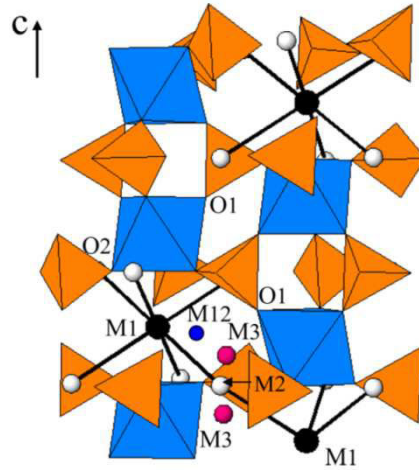


Figure I-9 : Squelette de la structure cristalline de  $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$  <sup>89</sup>.

Les propriétés structurales et électriques des composés de type NASICON diffèrent selon leur composition. Par exemple, pour les composés de formule générale  $\text{LiA}^{\text{IV}}_{2-x}\text{A}^{\text{IV}}_x(\text{PO}_4)_3$ , on peut constater des variations importantes des paramètres de maille  $a$  et  $c$  en fonction de la taille des cations  $\text{A}^{\text{IV}}$  et  $\text{A}^{\text{IV}}$ , ou des abaissments de symétrie comme dans  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  <sup>85</sup>. Par ailleurs, en substituant les ions  $\text{Ti}^{4+}$  par des cations trivalents (Al, Cr, Ga, Fe, Sc, In, Lu, Y, ou La) Aono et al. <sup>93</sup> ont rapporté une augmentation significative de la conductivité par les ions  $\text{Li}^+$  dans la céramique. Dans le cas des substitutions à l'aluminium avec une composition  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATPO) la conductivité par  $\text{Li}^+$  maximale atteint  $3 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  <sup>94</sup>. En général, pour les composés de formule générale  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}$ ), les études <sup>95</sup> ont montré que la substitution des cations  $\text{Ti}^{4+}$  par des cations trivalents de rayons ioniques plus faibles augmente la conductivité ionique d'environ 3 ordres de grandeur (Figure I-10).

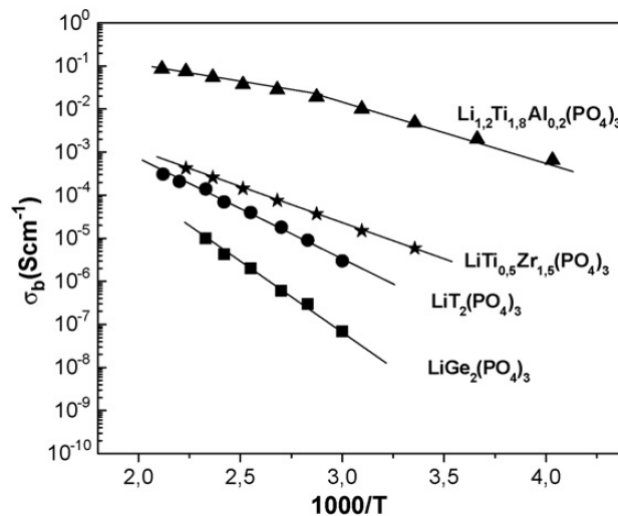


Figure I-10 : Evolution de la conductivité des grains avec la température pour des conducteurs au lithium de structure NASICON <sup>95</sup>.

La structure et la mobilité des ions lithium dans le système ont été étudiées par différentes techniques comme la diffraction des rayons X et des neutrons ou la RMN du solide dans le but de comprendre l'origine des propriétés de conduction<sup>89,96,97</sup>.

Les paramètres de maille déterminés pour  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$  sont  $a = b = 8.497(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.79(2) \text{ \AA}$ <sup>98</sup> (groupe d'espace  $R\bar{3}c$ ). La Figure I-11 présente la structure de LATPO tandis que les positions atomiques correspondantes sont regroupées dans le Tableau I-2.

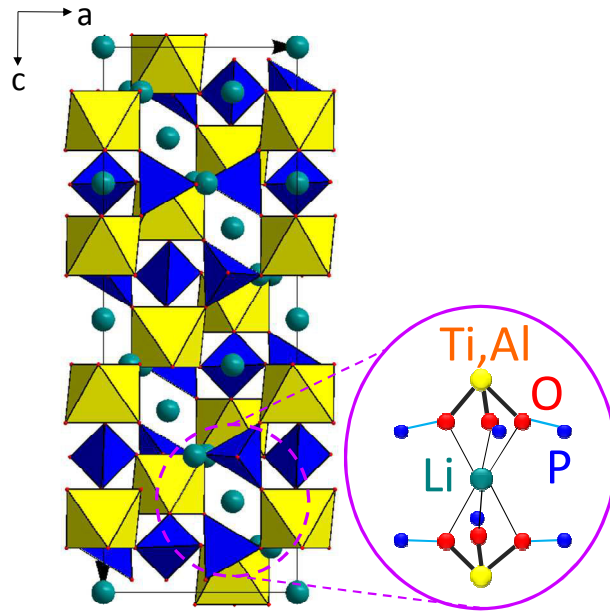


Figure I-11 : Projection de la structure LATPO dans le plan (010) (atomes Li vert ; Al, Ti jaune ; P bleu ; O rouge).

Tableau I-2 : Positions atomiques et taux d'occupation déterminés pour  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$ .

Atomes	site	Nombre d'atomes	x	y	z
<b>Li1</b>	6b	6	0	0	0
<b>Li3</b>	36f	1.2	0.070	0.34	0.07
<b>Ti/Al</b>	12c	12	0	0	0.142
<b>P</b>	18e	18	0.290	0	1/4
<b>O1</b>	36f	36	0.185	0.996	0.190
<b>O2</b>	36f	36	0.188	0.164	0.081

Les positions atomiques indiquent que l'aluminium substitue bien le titane sur le même site cristalllographique. De plus, les atomes de lithium sont répartis sur deux sites distincts, le site de type M1 est totalement occupé tandis que le site de type M3 ne l'est que partiellement.



## 4.2 Méthodes de synthèse de LATPO

Différentes voies de synthèse des phases du système  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  sont rapportées dans la littérature, elles sont décrites ci-après.

### 4.2.1 Réaction à l'état solide

La méthode classique largement utilisée pour la synthèse de LATPO est la réaction en voie solide. Elle a été appliquée pour la première fois par Aono et al. en 1989<sup>99</sup>. Les matériaux de départ étaient  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Les auteurs n'ont pas précisé les températures de traitements thermiques. D'autres auteurs ont également utilisé  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , et  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en tant que réactifs de départ<sup>100,101,102</sup>. Dans le brevet déposé par Holzaphel et al.<sup>103</sup> l'utilisation de l'acide phosphorique liquide en tant que source de phosphates est aussi proposée. Les réactifs sont mélangés en quantités stœchiométriques, broyés intimement, le plus souvent à l'aide d'un broyeur planétaire puis traités à différentes températures. Généralement, une température finale de 1000°C est nécessaire à l'obtention du produit cristallisé. Des impuretés  $\text{AlPO}_4$  et  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  sont formées en faibles quantités, dans la plus part de cas, à cause d'une perte de lithium sous forme de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Les tailles de grain moyennes obtenues par cette méthode sont inférieures au micron mais leur distribution est large.

### 4.2.2 Voie sol-gel

Une façon de contrôler l'homogénéité et la microstructure du produit final et, par conséquent, d'améliorer la reproductibilité de ses propriétés physiques, y compris sa conductivité ionique, est d'utiliser des méthodes de synthèse en solution. Une grande variété de procédés sol-gel utilisés dans ce but a été rapportée dans la littérature<sup>104,105,106,107,108</sup>.

Ando et al.<sup>108</sup> ont préparé LATPO par une méthode sol-gel basée sur l'utilisation d'un précurseur organique :  $\text{Ti}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ . Ce précurseur est mis en solution dans l'éthanol avec les acétates de lithium et d'ammonium,  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  et  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , et avec les chlorures d'aluminium  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Le mélange est chauffé à reflux à 60°C 1h sous azote. Une quantité d'eau, telle que le rapport d'hydrolyse ( $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{M}(\text{OR})_n]$ ) soit égal à 7 ou 8, est ajoutée. L'emploi d'un précurseur organométallique de phosphore ( $\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$ ) conduit à la précipitation d'une impureté  $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ . En revanche, lorsque c'est l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  qui est utilisé, cette phase n'apparaît pas. Le mélange est alors séché à 70°C 3 jours et ensuite à 150°C 1 jour. La cristallisation du composé LATPO à partir du précurseur amorphe débute autour de 700°C.

Dans son travail, Cretin<sup>104</sup> a chauffé une solution de n-butoxydes de titane et d'aluminium dans l'éthanol pendant 1h à 70°C, puis a ajouté une solution aqueuse d'acétate de lithium et de dihydrogénophosphate d'ammonium. Lors du mélange, une poudre fine précipite immédiatement. Le séchage est réalisé à basse température, ce qui permet de préserver la morphologie de la poudre initiale en évitant la formation d'agglomérats qui peut se produire lors d'un séchage à haute température. Afin d'éliminer la matière organique, le xérogel obtenu est calciné à 550°C pendant 4h. La poudre est compactée puis frittée à 950°C pour obtenir des pastilles de 93% de densité relative.

Zhang et al.<sup>109</sup> ont utilisé  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{LiNO}_3$  et  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dissous dans du 1,2-propylène glycol. Le mélange est chauffé sous agitation à 80°C pendant 1h. Après refroidissement,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est ajouté lentement pour former la solution de précurseurs qui est ensuite maintenue à 150°C pendant 12 heures. Le xérogel obtenu est broyé puis traité thermiquement à 600°C pendant 5h, rebroyé et traité de nouveau à 700°C 5h. Après frittage à 850°C, les auteurs ont rapporté une taille de grains d'environ 500nm.

#### 4.2.3 Voie des complexes polymérisables (Pechini modifiée)

Xu et al.<sup>110</sup> ont rapporté la préparation de  $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ . Les produits de départ utilisés sont  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{LiNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Le solvant est l'eau, les agents polymérisant sont l'acide citrique et l'éthylène glycol. Ils ont étudié l'influence du pH et du rapport molaire « partie organique » / « ions métalliques » (R) sur la pureté du produit final. Les valeurs optimales trouvées sont pH=7, R=4. La solution est chauffée à 80°C pendant 8h jusqu'à l'obtention d'un mélange très visqueux, qui est séché ensuite à 150°C 4h. Le précurseur est obtenu après un traitement thermique à 500°C 4h. Le produit final, dont les grains font moins de 100 nm, est synthétisé à 800°C 2h.

Dans cette thèse nous avons utilisé la méthode développée au laboratoire, décrite par Salkus et al.<sup>101</sup>, à partir de titane métallique.

#### 4.2.4 Synthèse par co-précipitation

Duluard et al.<sup>111</sup> ont montré qu'il est possible de synthétiser le composé LATPO par la méthode de co-précipitation. Les produits de départ,  $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , sont dissous dans l'eau et mélangés avec les alcoxydes de titane et d'aluminium dissous dans l'éthanol. Le grand taux d'hydrolyse ( $h = [\text{H}_2\text{O}]/([\text{Ti}(\text{OiPr})_4] + [\text{Al}(\text{tri-sec-OBu})]) = 200$ ) conduit à la précipitation simultanée des précurseurs. Le solvant est évaporé à 80°C pendant 48h. Le produit final est formé après des traitements thermiques successifs entre 450 à 1100°C. Le

composé pur est obtenu entre 750 et 850°C. Au-delà, les impuretés  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{AlPO}_4$  et  $\text{TiO}_2$  apparaissent. La taille moyenne des grains obtenus est de l'ordre de 520 nm.

Huang et al.<sup>112</sup> ont préparé la phase LATPO pure à partir d'oxalate de lithium  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  et de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Dans un bain thermostaté à 80°C, les deux réactifs sont dissous dans l'eau et ajoutés, goutte à goutte, à une solution de bicarbonate d'ammonium sous forte agitation pour former le précipité. 10% d'excès d'oxalate de lithium est utilisé.  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  et  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  sont ensuite ajoutés dans la solution qui est maintenue sous agitation 2h. Le mélange est séché à 120°C pour éliminer le solvant. La poudre est pyrolysée à 350°C 2h puis traitée ensuite à 800°C pendant seulement 30 minutes. Cette méthode produit des particules de tailles comprises entre 200 et 500 nm.

### 4.3 Frittage

Les composés NASICON sont connus pour être difficiles à densifier<sup>113,114</sup>. C'est pourquoi différentes méthodes de frittage ont été étudiées afin de diminuer la contribution des joints de grains et la porosité des céramiques.

#### 4.3.1 Frittage classique

Si le frittage classique des poudres de composition  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  réalisé par traitement thermique au-delà de 1000°C permet de densifier les céramiques, les densités relatives obtenues restent tout de même généralement inférieures à 90%.

#### 4.3.2 Frittage par plasma (Spark Plasma Sintering — SPS)

Des essais de frittage par plasma à partir de précurseurs de la phase  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  ont été réalisés par Wen et al.<sup>115</sup> à des températures comprises entre 650°C et 850°C. Ils ont montré qu'il était possible d'obtenir des céramiques de densités relatives supérieures à 95%. Les contributions des joints de grain à la conduction totale ont ainsi été diminuées efficacement. Cependant, ils ont remarqué l'apparition de l'impureté  $\text{AlPO}_4$  dans certains cas. Par ailleurs, les auteurs n'apportent pas d'information sur la réduction éventuelle des ions  $\text{Ti}^{4+}$  lors du processus.

#### 4.3.3 Frittage « Flash »

Le procédé de frittage « flash » a été développé au laboratoire pour les phases appartenant à la solution solide NASICON  $\text{Li}_{1-x}\text{La}_{x/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>116</sup> dans le but de densifier des céramiques en réduisant les risques de décomposition des phases. Il consiste à introduire directement dans un four chaud (1300°C à 1450°C selon la composition) la pastille placée dans un creuset de platine.

Après quelques minutes, on effectue une trempe à l'air. Cette technique a permis d'améliorer la densité relative des céramiques de 65 à 85%.

#### 4.3.4 Ajout d'agents de frittage

Kobayashi<sup>117</sup> a rapporté que l'électrolyte  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (LTP) fritté à 900°C en présence de nitrate de lithium,  $\text{LiNO}_3$ , présente une conductivité à température ambiante ( $\sim 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) élevée par rapport au composé pur fritté à la même température. Lors de ce procédé, l'addition de  $\text{LiNO}_3$  conduit à la fusion / solidification partielle du composite LTP autour de 750-820°C. Ce flux favorise la diffusion de la matière et ainsi la densification de pastilles et/ou la croissance cristalline de LTP.

L'effet de l'ajout de  $\text{MgO}$  et  $\text{Li}_2\text{O}$  sur la densification et la conductivité de  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  (LGP) a été étudié par Leo et al.<sup>113</sup> Les résultats montrent que les additifs ne sont pas incorporés dans le réseau cristallin du NASICON mais agissent en tant que liant et réduisent considérablement la porosité des pastilles en améliorant la connectivité entre les grains. L'ajout de liant améliore la conductivité ionique à toutes températures. Par exemple, la conductivité totale atteint  $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à 100°C dans LGP avec 0.5% de  $\text{MgO}$ , ce qui est de trois ordres de grandeur plus élevé que pour LGP avec 0.1% de  $\text{MgO}$  à la même température.

### 4.4 Propriétés

#### 4.4.1 Généralités sur les composés NASICON

##### 4.4.1.1 Conduction ionique

Les composés NASICON sont connus pour présenter une structure favorable à la migration des porteurs de charges. Celle-ci consiste en un squelette  $\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  qui présente des canaux ouverts entre les sites occupés par les cations A. Ainsi, suite aux travaux de Goodenough<sup>5</sup>, un vif intérêt a été porté à cette famille structurale expliquant la très grande variété de compositions rapportées dans la littérature. De nombreux auteurs ont cherché à mettre en évidence les paramètres influençant les propriétés de conduction<sup>118,119</sup>. Parmi ceux-ci, la substitution du cation  $\text{M}^{4+}$  par un ou des cations de degrés d'oxydation plus faibles, comme dans la solution solide  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_3$ <sup>118</sup>, permet d'augmenter le nombre de porteurs de charges A et donc la conductivité des composés. D'autre part, la substitution de ce même cation  $\text{M}^{4+}$  par un cation de rayon ionique inférieur augmente la flexibilité du squelette NASICON et par conséquent, ouvre des passages aux cations A. On peut citer en exemple la solution solide  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ <sup>119</sup>. Une étude réalisée par Mazza<sup>120</sup> dans le but de modéliser les

chemins de conduction empruntés par les porteurs de charge a montré l'importance des mouvements concertés des octaèdres et tétraèdres constituant les motifs lanterne  $M_2(PO_4)_3$ . Leur rotation permet en effet d'élargir les goulots d'étranglement que doivent traverser les cations pour migrer d'un site à un autre.

#### 4.4.1.2 Intercalation électrochimique

Dans certains composés, la présence d'un cation M réductible tel que le titane permet l'intercalation de lithium comme dans la phase  $Li_3Ti_2(PO_4)_3$ <sup>121</sup>. Le lithium est ainsi inséré au sein du squelette NASICON pour compenser la réduction des ions  $Ti^{4+}$  en  $Ti^{3+}$ . Ce phénomène est réversible et il induit une contribution électronique à la conduction du matériau. Cette propriété est intéressante dans le cadre de l'élaboration de matériaux d'électrode. Dans certains cas, elle a également permis d'obtenir des précisions sur les positions occupées par le lithium qui est habituellement difficile à localiser.

#### 4.4.1.3 Expansion thermique

La plupart des composés NASICON présentent une expansion thermique anisotrope. Ainsi, pour les composés adoptant la maille idéale de groupe d'espace  $R\bar{3}c$ , quand la température augmente, le paramètre a diminue tandis que le paramètre c augmente<sup>122</sup>. Cette propriété est importante à prendre en compte lors du frittage car elle peut entraîner des fractures au sein de la microstructure. Il semblerait que ce phénomène pourrait être limité avec l'utilisation de poudres nanostructurées.

#### 4.4.1.4 Réactivité en milieu aqueux

La réactivité de la phase NASICON  $Na_3Zr_2SiPO_{12}$  avec de l'eau a été mise en évidence dès 1987 par Ahmad et al.<sup>123</sup>. Différents auteurs se sont ensuite intéressés à ce phénomène et l'ont étudié par suivi du pH des solutions d'échange, par diffraction des rayons X et impédance complexe<sup>124,125</sup>. Dans le cas de cette phase, il est suggéré qu'une partie du sodium échangé provient en fait d'une phase amorphe présente à l'interface des grains. Concernant les phases contenant du lithium, il est important de noter qu'un échange total  $Li^+/H^+$  a été effectué dans l'acide nitrique concentré, à chaud, pour  $Li_{3-2x}Nb_xM_{2-x}(PO_4)_3$  ( $M = In, Fe$ )<sup>126</sup>.

### 4.4.2 Propriétés de la phase $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$

Le composé est parmi les meilleurs conducteurs par les ions lithium cristallisés. La conductivité ionique de grains rapportée est de l'ordre de  $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$  à température ambiante,

aussi bien pour les matériaux synthétisés par la voie solide<sup>94</sup> que par la méthode Pechini modifiée<sup>101</sup>. Comme mentionné auparavant, la substitution d'une partie des cations  $\text{Ti}^{4+}$  par des cations  $\text{Al}^{3+}$  de degré d'oxydation et de rayon ionique inférieurs, permet non seulement d'augmenter la quantité de porteurs de charge mais aussi de modifier la flexibilité du réseau NASICON ouvrant ainsi des chemins de conduction. En revanche, dans les échantillons céramiques, la contribution des joints de grains est importante impliquant aussi une diminution de la conductivité de deux ou trois ordres de grandeurs. Ainsi, pour LATPO, la conductivité totale mesurée est d'environ  $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ . Cela montre que l'étape de densification, et donc de frittage, des échantillons est une étape cruciale dans l'élaboration de céramiques conductrices.



## Références

- (1) Déportes, C.; Duclot, M.; Fabry, P.; Fouletier, J.; Hammou, A.; Kleitz, M.; Siebert, E.; Souquet, J.-L. *Électrochimie des solides*; Presses Universitaires de Grenoble: Grenoble, 1994.
- (2) Faraday, M. *Philos. Trans. R. Soc. London. (London Richard J Taylor)* **1838**.
- (3) Kiukkola, K.; Wagner, C. *J. Electrochem. Soc.* **1957**, *104*, 379–387.
- (4) Yao, Y.; Kummer, J. T. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 2453–2475.
- (5) Goodenough, J. B.; Hong, H. Y. P.; Kafalas, J. A. *Mater. Res. Bull.* **1976**, *11*, 203–220.
- (6) Kumar, P. P.; Yashonath, S. *J. Chem. Sci.* **2006**, *118*, 135–154.
- (7) Cao, C.; Li, Z.-B.; Wang, X.-L.; Zhao, X.-B.; Han, W.-Q. *Front. Energy Res.* **2014**, *2*, 1–10.
- (8) Belous, A. G.; Novitskaya, G. N.; Polyanetskaya, S. V.; Gornikov, Y. I. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1987**, *32*, 283–286.
- (9) Inaguma, Y.; Liqun, C.; Itoh, M.; Nakamura, T.; Uchida, T.; Ikuta, H.; Wakihara, M. *Solid State Commun.* **1993**, *86*, 689–693.
- (10) Maier, J. *Solid State Ionics* **2002**, *155*, 291–301.
- (11) Maier, J. *Solid State Ionics* **2003**, *157*, 327–334.
- (12) Maier, J. *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 367–374.
- (13) Hui, S.; Roller, J.; Yick, S.; Zhang, X.; Decès-Petit, C.; Xie, Y.; Maric, R.; Ghosh, D. *J. Power Sources* **2007**, *172*, 493–502.
- (14) Kosacki, I.; Rouleau, C.; Becher, P.; Bentley, J.; Lowndes, D. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1319–1326.
- (15) Pham, Q. N.; Bohnke, C.; Crosnier-Lopez, M. P.; Bohnke, O. *Chem. Mater.* **2006**, 4385–4392.
- (16) Demetry, C.; Shi, X. *Solid State Ionics* **1999**, *118*, 271–279.
- (17) Anselmi-Tamburini, U.; Maglia, F.; Chiodelli, G.; Tacca, A.; Spinolo, G.; Riello, P.; Bucella, S.; Munir, Z. A. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2363–2368.
- (18) Knauth, P. *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 911–916.
- (19) Liu, Z.; Fu, W.; Payzant, E. A.; Yu, X.; Wu, Z.; Dudney, N. J.; Kiggans, J.; Hong, K.; Rondinone, A. J.; Liang, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 975–978.



- (20) Brous, J.; Fankuchen, I.; Banks, E. *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 67–70.
- (21) Belous, A. G. *Ionics (Kiel)*. **1998**, 4, 360–363.
- (22) Fourquet, J. L.; Duroy, H.; Crosnier-Lopez, M. P. *J. Solid State Chem.* **1996**, 127, 283–294.
- (23) Inaguma, Y.; Katsumata, T.; Itoh, M.; Morii, Y.; Tsurui, T. *Solid State Ionics* **2006**, 177, 3037–3044.
- (24) Emery, J.; Buzare, J. Y.; Bohnke, O.; Fourquet, J. L. *Solid State Ionics* **1997**, 99, 41–51.
- (25) Sanz, J.; Varez, A.; Alonso, J. A.; Fernandez, M. T. *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 1157–1164.
- (26) Rivera, A.; Leon, C.; Santamaria, J.; Varez, A.; Paris, M. A.; Sanz, J. *J. Non. Cryst. Solids* 307-10, 992–998.
- (27) Kawai, H. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, L78.
- (28) Robertson, A. D.; Martin, S. G.; Coats, A.; West, A. R. *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1405.
- (29) Bohnke, O. *Solid State Ionics* **2008**, 179, 9–15.
- (30) Patil, P. V.; Chincholkar, V. S. *Curr. Sci.* **1970**, 39, 348–349.
- (31) Harada, Y.; Hirakoso, Y.; Kawai, H.; Kuwano, J. *Solid State Ionics* **1999**, 121, 245–251.
- (32) Chung, H.-T.; Cheong, D.-S. *Solid state ionics* **1999**, 120, 197–204.
- (33) Ban, C. W.; Choi, G. M. *Solid State Ionics* **2001**, 140, 285–292.
- (34) Harada, Y.; Ishigaki, T.; Kawai, H.; Kuwano, J. *Solid state ionics* **1998**, 108, 407–413.
- (35) Itoh, M.; Inaguma, Y.; Jung, W.; Chen, L.; Nakamura, T. *Solid State Ionics* **1994**, 70-71, 203–207.
- (36) Alonso, J. A.; Sanz, J.; Santamaría, J.; León, C.; Várez, A.; Fernández-Díaz, M. T. *Angew. Chemie* **2000**, 112, 633–635.
- (37) Glazer, A. M. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1972**, 28, 3384–3392.
- (38) Inaguma, Y.; Chen, L.; Itoh, M.; Nakamura, T. *Solid State Ionics* **1994**, 70-71, 196–202.
- (39) Viswanath, R. N.; Ramasamy, S. *Nanostructured Mater.* **1997**, 8, 155–162.
- (40) Roffat, M. Synthèse de titanate de lithium (LLTO) pour la réalisation de couches minces et épaisses - Application à la réalisation de microélectrodes totalement solides pour la détection du pH, Université du Maine, 2009.

- (41) Belous, A.; Yanchevskiy, O.; V'Yunov, O.; Bohnke, O.; Bohnke, C.; LeBerre, F.; Fourquet, J. . *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 407–417.
- (42) Wöhrle, T.; Gómez-Romero, P.; Fries, T.; West, K.; Palacín, M. R.; Casañ-Pastor, N. *Ionics (Kiel)*. **1996**, *2*, 442–445.
- (43) Белоус, А. Г.; Гаврилова, Л. Г.; Полянецкая, С. В. *Укр. Хим. Журнал* **1984**, *50*, 460–461.
- (44) Belous, A.; Gavrilenko, O.; Pashkova, O.; Galven, C.; Bohnké, O. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 1552–1560.
- (45) Wang, C.; Hou, Y.; Ge, H.; Zhu, M.; Wang, H.; Yan, H. *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 4635–4639.
- (46) Le, T. N. H.; Roffat, M.; Pham, Q. N.; Kodjikian, S.; Bohnke, O.; Bohnke, C. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2008**, *46*, 137–145.
- (47) Bhat, M. H.; Miura, A.; Vinatier, P.; Levasseur, A.; Rao, K. J. **2003**, *125*, 557–562.
- (48) Pechini, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US 3330697, July 11, 1967.
- (49) Tai, L. W.; Lessing, P. A. *J. Mater. Res.* **1992**, *7*, 502–510.
- (50) Ruiz, A.; Lopez, M. L.; Veiga, M. L.; Pico, C. *Solid State Ionics* **1998**, *112*, 291–297.
- (51) Vijayakumar, M.; Inaguma, Y.; Mashiko, W.; Crosnier-Lopez, M.-P.; Bohnke, C. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2719–2724.
- (52) Li, J. X.; Wen, Z. Y.; Xu, X. X.; Zhang, J. C. *Ceram. Int.* **2007**, *33*, 1591–1595.
- (53) Kobylanskaya, S. D.; Gavrilenko, O. N.; Belous, A. G. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2013**, *58*, 637–643.
- (54) Brousse, T.; Fragnaud, P.; Marchand, R.; Schleich, D. M.; Bohnke, O.; West, K. *J. Power Sources* **1997**, *68*, 412–415.
- (55) Kitaoka, K.; Kozuka, H.; Hashimoto, T.; Yoko, T. *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, 2063–2070.
- (56) Bohnke, C.; Regrag, B.; Leberre, F.; Fourquet, J.; Randrianantoandro, N. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 73–80.
- (57) Belous, A.; Yanchevskiy, O.; V'yunov, O.; Bohnke, O.; Bohnke, C.; Le Berre, F.; Fourquet, J.-L. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 407–417.
- (58) Jena, H.; Kutty, K. V. G.; Kutty, T. R. N. *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 4737–4748.
- (59) Deng, Y.; Nan, C. *J. Cent. South Univ. Technol.* **2005**, *12*, 251–254.

- (60) Bernache-Assollant, D. *Chimie-physique du frittage*; Hermes Science Publications, 1993; p. 350.
- (61) Rhee, Y. W.; Yang, J. H.; Kim, K. S.; Kang, K. W.; Song, K. W.; Kim, D. J. *Thermochim. Acta* **2007**, *455*, 86–89.
- (62) Mei, A.; Jiang, Q.-H.; Lin, Y.-H.; Nan, C.-W. *J. Alloys Compd.* **2009**, *486*, 871–875.
- (63) Šalkus, T.; Steins, I.; Barre, M.; Kežionis, A.; Orliukas, A. F. *Mater. Sci.* **2013**, *19*, 250–253.
- (64) Chen, K.; Huang, M.; Shen, Y.; Lin, Y.; Nan, C. W. *Solid State Ionics* **2013**, *235*, 8–13.
- (65) Mei, A.; Wang, X.-L.; Lan, J.-L.; Feng, Y.-C.; Geng, H.-X.; Lin, Y.-H.; Nan, C.-W. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 2958–2963.
- (66) Varaprasad, A. M.; Mohan, A. L. S.; Chakrabarty, D. K.; Biswas, A. B. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1979**, *12*, 465–472.
- (67) Bhuvanesh, N. S. P.; Crosnier-Lopez, M. P.; Bohnke, O.; Emery, J.; Fourquet, J. L. *Mater. Res. Bull* **1998**, *33*, 1681–1691.
- (68) Pham, Q. N. Elaboration et caractérisation d'oxydes perovskites pour capteurs de pH - Etude du mécanisme de fonctionnement de ces capteurs, Université du Maine, 2006.
- (69) Bohnke, O.; Pham, Q. N.; Boulant, A.; Emery, J.; Šalkus, T.; Barré, M. *Solid State Ionics* **2011**, *188*, 144–147.
- (70) Bohnke, O.; Lorant, S.; Roffat, M.; Berger, P. *Solid State Ionics* **2014**, *262*, 563–567.
- (71) Belous, A. G.; Butko, V. I.; Novitskaya, G. N.; Polyanetskaya, S. V.; Poplavko, Y. M.; Khomenko, B. S. *Ukr. Fiz. Zhurnal* **1986**, *31*, 576–580.
- (72) Bohnke, O.; Bohnke, C.; Fourquet, J. L. *Solid State Ionics* **1996**, *91*, 21–31.
- (73) Bohnké, O.; Badot, J. C.; Emery, J. *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, 7571–7584.
- (74) Bohnké, O.; Emery, J.; Fourquet, J. L.; Badot, J. C. *Recent Res. Dev. Solid State Ionics* **2003**, *1*, 47–86.
- (75) Vogel, H. *Phys. Z.* **1921**, *22*, 645.
- (76) Tamman, G.; Heese, W. *Z. Anorg. Chem.* **1926**, *156*, 245.
- (77) León, C.; Santamaría, J.; París, M. A.; Sanz, J.; Ibarra, J.; Várez, A. *J. Non. Cryst. Solids* **1998**, *235-237*, 753–760.
- (78) Inaguma, Y.; Yu, J.; Shan, Y.-J.; Itoh, M.; Nakamura, T. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, L8.

- (79) Vijayakumar, M.; Bohnke, O. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, 26, 3221–3231.
- (80) Stramare, S.; Thangadurai, V.; Weppner, W. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3974–3990.
- (81) Bohnke, C.; Bohnke, O.; Duroy, H.; Fourquet, J.-L. and Leblé, L., Patent WO 2004/020360, 2004.
- (82) Bohnke, C.; Bohnke, O.; Leblé, L., Duroy H. and Fourquet J.-L., Patent WO 2004/020361, 2004.
- (83) Woehrle, T.; Fetzer, J.; Leuthner, S. Lithium Ion Cell. US20130266842 A1, 2013.
- (84) Shan, Y. J.; Chen, L. Q.; Inaguma, Y.; Itoh, M.; Nakamura, T. *J. Power Sources* **1995**, 54, 397–402.
- (85) Chen, C. H.; Amine, K. *Solid State Ionics* **2001**, 144, 51–57.
- (86) Hagman, L. O.; Kierkegaard, P. *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 1822–1832.
- (87) Taylor, B. E.; English, A. D.; Berzins, T. *Mater. Res. Bull.* **1977**, 12, 171–181.
- (88) Sljukic, M.; Matkovic, B.; Prodic, B.; Scavnicar, S. *Croat. Chem. Acta* **1967**, 39, 145–148.
- (89) Arbi, K.; Tabellout, M.; Lazarraga, M.; Rojo, J.; Sanz, J. *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 094302.
- (90) Morin, E.; Angenault, J.; Couturier, J. C.; Quarton, M.; He, H.; Klinowski, J. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, 34, 947–958.
- (91) Catti, M.; Stramare, S.; Ibberson, R. *Solid State Ionics* **1999**, 123, 173–180.
- (92) Aatiq, A.; Ménétrier, M.; Croguennec, L.; Suard, E.; Delmas, C. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2971–2978.
- (93) Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G.-Y. *Solid State Ionics* **1991**, 47, 257–264.
- (94) Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G.-Y. *Solid State ionics* **1990**, 40-41, 38–42.
- (95) Arbi, K.; Rojo, J. M.; Sanz, J. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27, 4215–4218.
- (96) Arbi, K.; Mandal, S.; Rojo, J. M.; Sanz, J. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1091–1097.
- (97) Arbi, K.; Lazarraga, M. G.; Chehimi, D. B. H.; Rojo, J. M.; Sanz, J. *Chem. Mater.* **2004**, 2, 255–262.
- (98) Arbi, K.; Rojo, J. M.; Sanz, J. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27, 4215–4218.

- (99) Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 590.
- (100) Arbi, K.; Mandal, S.; Rojo, J. M.; Sanz, J. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1091–1097.
- (101) Šalkus, T.; Barre, M.; Kežionis, A.; Kazakevičius, E.; Bohnke, O.; Selskienė, A.; Orliukas, A. F. *Solid State Ionics* **2012**, *225*, 615–619.
- (102) Kosova, N. V.; Devyatkina, E. T.; Stepanov, A. P.; Buzlukov, A. L. *Ionics (Kiel)*. **2008**, *14*, 303–311.
- (103) Holzapfel, M.; Eisgruber, M.; Nuspl, G., Patent US 20120295167 A1, 2012.
- (104) Cretin, M.; Fabry, P.; Abello, L. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1995**, *15*, 1149–1156.
- (105) Wu, X. M.; Liu, J. L.; Chen, S.; Ma, M. Y.; Liu, J. Ben. *Ionics (Kiel)*. **2010**, *16*, 827–831.
- (106) Kotobuki, M.; Koishi, M. *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 4645–4649.
- (107) Zhang, P.; Matsui, M.; Takeda, Y.; Yamamoto, O.; Imanishi, N. *Solid State Ionics* **2014**, *263*, 27–32.
- (108) Ando, Y.; Hirose, N.; Kuwano, J.; Kato, M.; Otsuka, H. *Ceram. Today-Tomorrow's Ceram.* **1991**, *ed. P. Vin*, 2245–2252.
- (109) Zhang, L.; Chen, P.; Hu, Z.; Chen, C. *Chinese J. Chem. Phys.* **2012**, *25*, 703–707.
- (110) Xu, X.; Wen, Z.; Wu, J.; Yang, X. *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 29–34.
- (111) Duluard, S.; Paillassa, A.; Puech, L.; Vinatier, P.; Turq, V.; Rozier, P.; Lenormand, P.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Ansart, F. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2013**, *33*, 1145–1153.
- (112) Huang, L.; Wen, Z.; Wu, M.; Wu, X.; Liu, Y.; Wang, X. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6943–6946.
- (113) Leo, C. J.; Subba Rao, G. V.; Chowdari, B. V. R. *Solid State Ionics* **2003**, *159*, 357–367.
- (114) Adachi, G. Y.; Imanaka, N.; Aono, H. *Adv. Mater.* **1998**, *8*, 127–134.
- (115) Wen, Z.; Xu, X.; Li, J. *J. Electroceramics* **2009**, *22*, 342–345.
- (116) Barré, M.; Le Berre, F.; Crosnier-Lopez, M. P.; Galven, C.; Bohnké, O.; Fourquet, J. L. *Ionics (Kiel)*. **2009**, *15*, 681–687.
- (117) Kobayashi, Y.; Tabuchi, M.; Nakamura, O. *J. Power Sources* **1997**, *68*, 407–411.
- (118) Delmas, C.; Viola, J. C.; Olazcuaga, R.; Le Flem, G.; Hagenmuller, P. *Mater. Res. Bull.* **1981**, *16*, 83.

- (119) Maldonado-Manso, P.; Losilla, E. R.; Aranda, M. A. G.; Mouahid, F. E.; Zahir, M. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1879–1885.
- (120) Mazza, D. *J. Solid State Chem.* **2003**, *156*, 154–160.
- (121) Delmas, C.; Nadiri, A.; Soubeyroux, J. L. *Solide State Ionics* **1988**, *28-30*, 419–423.
- (122) Alamo, J.; Roy, R. *Commun. Am. Ceram. Soc.* **1984**, *67*, 78–80.
- (123) Ahmad, A.; Wheat, T. A.; Kuriakose, A. K.; Canaday, J. D.; McDonald, A. G. *Solide State Ionics* **1987**, *24*, 89–97.
- (124) Mauvy, F.; Siebert, E.; Fabry, P. *Talanta* **1999**, *48*, 293–303.
- (125) Fuentes, R. O.; Figueiredo, F.; Marques, F. M. B.; Franco, J. I. *Solide State Ionics* **2001**, *139*, 309–314.
- (126) Shaikhislamova, A. R.; Zhuravlev, N. A.; Yaroslavtsev, A. B. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2010**, *55*, 18–22.



# Chapitre II

## Synthèse et techniques de caractérisation

Dans ce chapitre sont présentées les méthodes de synthèses utilisées (voies solides classique et activée mécaniquement ainsi que différents procédés de chimie douce) et les techniques qui ont été mises en œuvre pour caractériser les précurseurs obtenus et les produits finaux.





## 1. Synthèse

### 1.1 Synthèse de poudres micrométriques

#### 1.1.1 Voie solide

Cette voie de synthèse largement utilisée pour l'élaboration de composés cristallisés<sup>1,2</sup> consiste à faire réagir, à haute température, les produits de départ sous forme de poudres. En général, les réactifs sont des oxydes et des carbonates, mélangés en proportions stœchiométriques dans un mortier d'agate. La poudre peut être ensuite compactée sous forme de pastille à l'aide d'une presse uniaxiale, dans un moule de 13 mm de diamètre sous une pression d'environ 7500 bars. Les températures de traitements thermiques sont élevées, de 1000°C et plus. Ce mode opératoire est simple et permet de préparer de grandes quantités de produit simultanément. Cependant les poudres ainsi obtenues sont micrométriques.

#### 1.1.2 Activation mécanique

Dans le cas de la synthèse par voie solide, une activation mécanique des poudres avant le traitement thermique peut être réalisée à l'aide d'un broyeur planétaire. Ce procédé permet de détruire la structure cristalline des réactifs, jusqu'à former dans certains cas un mélange amorphe<sup>3</sup>, et de mélanger plus finement les réactifs tout en introduisant des contraintes<sup>4</sup>. La synthèse nécessite ensuite un apport d'énergie moins grand, et donc des températures de traitement thermique plus faibles que pour une synthèse par voie solide classique.

Le broyeur planétaire utilisé est de type Pulverisette 7 de la marque Fritsch. Il permet le broyage très fin et rapide d'échantillons secs ou en suspension. Des masses quasi identiques du mélange de départ (ici 1.4 g) sont introduites dans les deux jarres. Dans chacune d'elles, 8 billes de 10 mm de diamètre sont ensuite placées pour assurer le broyage. Les jarres sont ensuite couvertes et solidement fixées sur des plates-formes, tournantes et indépendantes, elles-mêmes fixées sur un plateau qui tourne en sens inverse. La réduction de la taille des grains résulte des chocs entre l'appareillage (jarres + billes) et la poudre. Afin de réduire au maximum les risques de pollution due à l'abrasion des jarres et des billes, nous avons utilisé au cours de ce travail des jarres et des billes en zircone. Cette technique ne permet de travailler qu'avec de petites quantités de poudre (quelques grammes).

## 1.2 Synthèse de poudres nanostructurées

### 1.2.1 Méthode des complexes polymérisables

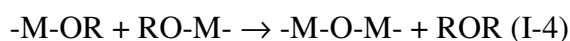
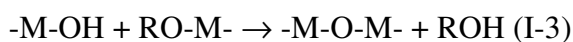
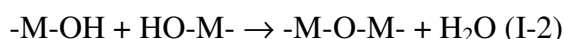
Cette méthode<sup>5,6</sup> est basée sur la formation de polyesters obtenus par réaction entre l'éthylène glycol et des complexes métalliques de l'acide citrique. La dissolution des sels de cations métalliques dans une solution aqueuse d'acide citrique forme des chélates métalliques qui réagissent par estérification avec l'éthylène glycol. Le polyester ainsi formé est une matrice polymère très visqueuse dans laquelle sont répartis les cations métalliques de manière uniforme. La pyrolyse de ce mélange réactionnel conduit à un précurseur qui est finalement traité thermiquement à haute température pour former le composé désiré.

### 1.2.2 Synthèse par voie sol-gel

La voie sol-gel est une méthode de synthèse en solution qui permet d'utiliser des températures plus basses que celles qu'impliquent les voies solides classiques. Elle permet d'élaborer des sols ou des gels dans le but de fabriquer des poudres, des monolithes ou des revêtements, denses ou poreux.

Les composés de départ sont des alcoxydes, de formule  $M(OR)_n$  ( $M$  = métal tel que Si, Ti, Zr, Al, Ge, Mo et  $R$  = chaîne alkyl), ou des sels ioniques inorganiques (chlorures, nitrates, oxychlorures), dissous dans une solution aqueuse ou organique (souvent dans un milieu alcool).

Lors de la première étape des synthèses par voie sol gel, les réactions chimiques qui se produisent sont des réactions d'hydrolyse (I-1) et de polymérisation-condensation par déshydratation (I-2), dé-alcoolisation (I-3) ou éventuellement dé-étheration (I-4)<sup>7</sup> :



Ces réactions d'hydrolyse et de polycondensation conduisent, en fonction de leur vitesse, à la formation d'un sol (dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide), d'un gel (réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé au travers du milieu liquide d'une manière stable) ou d'un précipité. Les vitesses de ces réactions et leur taux d'avancement sont influencés par des facteurs chimiques et technologiques, notamment la nature et la concentration de l'alcoxyde, le taux d'hydrolyse, l'acidité (pH) d'un milieu, la nature des solvants organiques, les méthodes d'homogénéisation des systèmes sol-gel, la température et la durée de la synthèse. Les processus de structuration se produisent au cours des réactions d'hydrolyse et de

polycondensation dans le sol et sont accompagnés d'une augmentation de la viscosité jusqu'à l'apparition du gel.

L'ensemble des étapes mises en œuvre pour l'obtention de matériaux par la voie sol gel (depuis les réactions d'hydrolyse et de condensation jusqu'au traitement thermique final) ainsi que les produits obtenus tout au long du processus, sont représentés schématiquement sur la Figure II-1 où :

**I** - maturation du sol et gélification : sol (1) → gel (2)

**II** - séchage dans des conditions supercritiques ou lavage de gel dans les solvants : gel (2) → aérogel (3)

**III** - séchage dans des conditions normales de température et de pression : gel (2) → xérogel (4)

**IV** - dépôt de nanoparticules : sol (1) → poudre (6)

**V** - dépôt du sol sur un substrat : sol (1) → film de xérogel (7)

**VI** - traitement thermique du xérogel (4) ou du film de xérogel (7) → verre monolithique et céramique (5) ou revêtements (8).

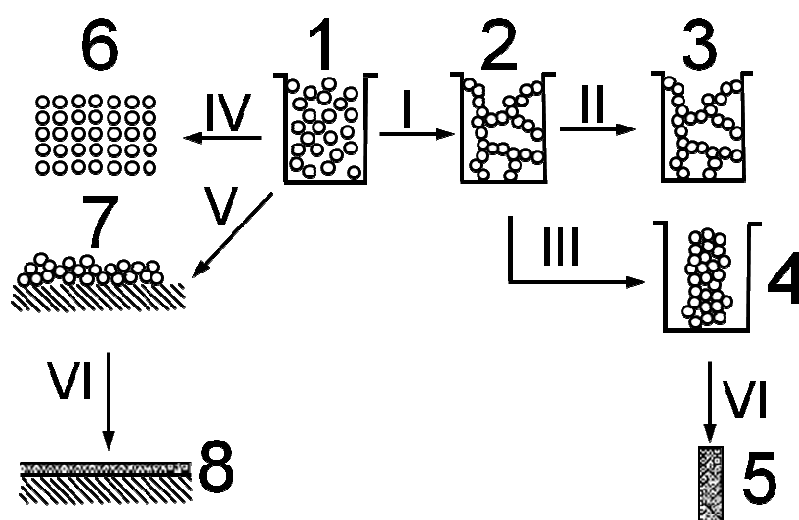


Figure II-1 : Représentation schématique de la préparation de divers matériaux, des revêtements et des poudres par la voie sol-gel <sup>7</sup>.

### 1.2.3 Synthèses hydro(solvo)thermales

La technique hydro(solvo)thermale sub-critique se caractérise par des conditions de pression (pression autogène de l'ordre de 10 à 30 bars selon le solvant) et de température (180 à 220°C) inférieures à  $P_c$  et  $T_c$  (pression et température critiques du solvant). Elle permet de synthétiser des matériaux à des températures inférieures à celles utilisées par voie solide classique. Deux types de chauffage peuvent être considérés. Le premier, en étuve, est dit classique, le second, qui utilise un rayonnement micro-ondes, est plus original. A la suite des

étapes de chauffage, les suspensions obtenues peuvent être filtrées ou centrifugées afin de récupérer les précipités formés, les sécher et effectuer d'éventuels traitements thermiques supplémentaires pour finaliser la synthèse.

#### **1.2.3.1 Synthèse hydrothermale**

La synthèse hydrothermale est de plus en plus utilisée ces dernières années pour la préparation d'oxydes nanostructurés<sup>8,9</sup>. Cette méthode consiste à chauffer les sels de métaux (oxydes, hydroxydes, nitrates...) en solution ou en suspension dans l'eau dans une enceinte fermée appelée autoclave. Les propriétés de l'eau, utilisée comme solvant, sont modifiées par le chauffage sous pression, ce qui entraîne une plus grande mobilité des espèces dissoutes et qui augmente également leur réactivité. D'autre part, la précipitation lente des produits après réaction favorise les plus petites tailles de grains.

Les réactifs de départ et le solvant sont introduits dans un corps cylindrique en Téflon qui est lui-même placé dans un autoclave en acier inoxydable de type Parr. L'ensemble est ensuite fermé hermétiquement puis chauffé dans un four ou une étuve Heraeus Instruments Thermicon P. Un programmeur permet de contrôler les vitesses de montée et de descente en température ainsi que le temps de palier, qui peut atteindre huit jours. De nombreux paramètres, tels que la nature et les proportions de réactifs, la température et le temps de chauffage, mais aussi le taux de remplissage de l'autoclave, peuvent influencer la synthèse.

#### **1.2.3.2 Synthèse solvothermale**

Cette méthode est similaire à la synthèse hydrothermale hormis le fait que le milieu utilisé est non aqueux. De plus, dans notre cas, le traitement thermique a été réalisé dans un four micro-ondes.

##### Principe du chauffage micro-onde

Lorsqu'un solide ou un liquide sont soumis à une radiation micro-onde, deux mécanismes résultant de l'interaction entre l'onde et le matériau sont à l'origine de l'échauffement du matériau :

- la rotation des dipôles qui concerne les molécules ou entités possédant un moment dipolaire. Ces espèces, soumises au champ électrique alternatif de fréquence  $\nu$ , tentent de s'aligner avec celui-ci par rotation. Ces mouvements induisent de la chaleur par friction moléculaire, c'est le chauffage diélectrique.
- la conduction ionique liée à la présence d'ions dans le milieu réactionnel. Les particules chargées, soumises aux radiations micro-ondes, se déplacent sous l'influence du champ. Le

déplacement de ces ions, et les collisions qui en découlent, conduisent au chauffage par conduction.

### Appareillage

Le four micro-ondes utilisé est de type CEM MARS 5. Il permet la régulation soit de la température, soit de la pression, dans le réacteur. La capacité maximale du carrousel est de douze réacteurs, chacun ayant une capacité de 100 mL. Un suivi de la température de chaque réacteur est possible à chaque rotation du carrousel grâce à un détecteur de température IR. Un logiciel de contrôle SynergyPrep permet de programmer les profils de température requis et d'avoir une traçabilité des paramètres expérimentaux (température, pression et puissance) en fonction du temps pour chaque expérience.

La puissance nominale est de 1600 W. Les réacteurs en Téflon® sont de type XP-1500 Plus et résistent à des pressions de 55 bars et à une température de 300°C.

### Mode opératoire

Les réactifs solides sont introduits en premier lieu dans le réacteur en Téflon. Les liquides (réactifs et/ou solvant) sont ensuite ajoutés. Le réacteur, coiffé d'un bouchon, est placé dans un étrier puis fixé sur le carrousel du four micro-ondes.

## **1.2.4 Synthèse par microémulsion**

Les synthèses basées sur les microémulsions sont de plus en plus utilisées pour l'élaboration de nanomatériaux puisque, en faisant varier les éléments qui composent la microémulsion, il est possible de contrôler la taille et la forme du futur produit. Les synthèses de nanoparticules métalliques, polymères ou céramiques sont quelques exemples d'utilisation des microémulsions.

Le terme « microémulsion » a été utilisé pour la première fois en 1943 par J.H. Schulman. Depuis, ce terme est devenu d'usage scientifique<sup>10</sup>. La microémulsion est un système dispersé, thermodynamiquement stable. La condition d'obtention est une insolubilité presque totale ou partielle de la phase dispersée dans le milieu. Afin de stabiliser le système, la présence d'un émulsifiant ou agent tensio-actif (dit aussi surfactant) est nécessaire. Pour obtenir de telles microémulsions, des liquides ayant des polarités très différentes sont choisis. Les microémulsions dans lesquelles l'une des phases est l'eau présentent un grand intérêt pratique et sont largement développées. Dans ce cas, la deuxième phase est un liquide non-polaire ou faiblement polaire, qui est appelée huile (le benzène, le toluène, le chloroforme,...). Le mélange de ces phases donne alors naissance aux deux principaux types d'émulsions — la dispersion

d'huile dans l'eau (H/E) et la dispersion d'eau dans l'huile (E/H). L'émulsion de premier type est appelée « directe », et la seconde « inverse »<sup>11</sup>. C'est cette dernière qui a été utilisée lors des synthèses. Les microémulsions sont caractérisées par une très faible tension interfaciale, une grande surface interfaciale et leur capacité à dissoudre des substances à la fois hydrophobes et hydrophiles.

Au niveau macroscopique, la microémulsion paraît homogène et c'est seulement au niveau microscopique que l'on distingue les deux phases (la taille des gouttelettes d'eau pour le système E/H est de 10-100 nm). Ces microgouttelettes, que l'on nomme micelles inverses, sont généralement sphériques mais peuvent adopter d'autres formes. La monocouche qui entoure la gouttelette est constituée de molécules amphiphiles qui s'orientent pour avoir leur « tête » polaire plongée dans l'eau et leur « queue » hydrophobe dans la phase continue apolaire. Lorsque les deux phases non-miscibles sont mélangées mécaniquement, le tensioactif, qui possède une affinité pour les deux phases, se positionne spontanément à l'interface entre celles-ci, réduisant la tension interfaciale. Pour stabiliser les systèmes micellaires, les co-tensioactifs sont aussi souvent utilisés. Ce sont des alcools ayant une longueur de chaîne moyenne.

La synthèse en microémulsion a lieu grâce à l'échange de matière lors du mélange des domaines aqueux protégés par un film de molécules tensioactives et de co-tensioactif (Figure II-2). Cette couche ralentit le phénomène d'agglomération et permet de contrôler les processus de nucléation et de croissance. L'avantage de ce processus d'échange intermicellaire est donc l'utilisation des micelles inverses comme « nanoréacteurs ».

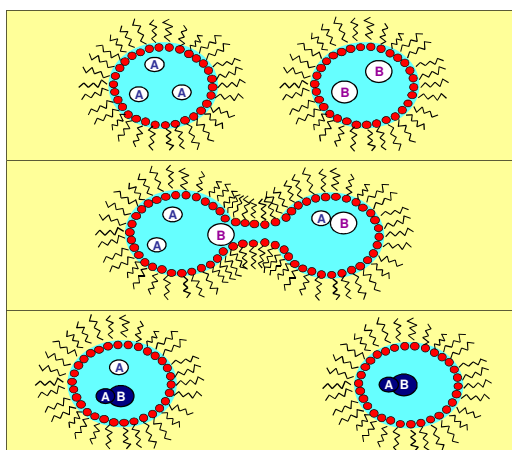


Figure II-2 : Processus d'échange intermicellaire.

Pour la préparation d'oxydes complexes, plusieurs microémulsions sont utilisées, l'une contenant un agent précipitant, l'autre les ions métalliques appropriés. Après le mélange de ces deux microémulsions, le précurseur qui est obtenu conduit à l'oxyde après un traitement thermique.

La taille des domaines aqueux dans les microémulsions inverses joue un rôle crucial dans la taille du produit final. En effet, c'est dans ce domaine aqueux que sont dissous les réactifs qui produisent la réaction chimique. Par conséquent, la taille du produit final peut être contrôlée grâce à la teneur en eau dans le système, les valeurs croissantes de  $W_o = [\text{eau}]/[\text{tensioactif}]$  augmentant la taille des domaines aqueux<sup>12</sup>.

#### **1.2.4.1 Influence du milieu de dispersion**

Différents types d'interactions entre le solvant et les tensioactifs à chaîne hydrocarbonée affectent la dynamique de la formation de nanoparticules. La taille des molécules du solvant est un paramètre important, influençant les processus de synthèse. Les molécules de petite taille (par exemple, le cyclohexane que nous avons choisi pour les synthèses) peuvent se déplacer facilement entre les chaînes de molécules de tensioactif, ce qui augmente la courbure et la rigidité de la couche d'interfaciale. Cela conduit à une croissance plus lente des nanoparticules. Au contraire, les grandes molécules de solvant augmentent le taux de croissance du produit<sup>13</sup>.

#### **1.2.4.2 Effet de la viscosité du milieu sur la taille du produit**

Il est connu que le taux de formation du produit dépend de la fréquence de collision et de l'efficacité d'échange entre les domaines. Un seuil de  $10^3$ - $10^4$  collisions conduit à un échange efficace. La viscosité du solvant augmente avec la longueur de sa chaîne. On suppose donc que l'augmentation de la viscosité du solvant diminue le taux de croissance, ce qui conduit à une réduction de la taille des nanoparticules. Mais l'expérience a parfois montré des résultats opposés<sup>14</sup>. Cela peut s'expliquer par une concurrence entre les phénomènes liés à la viscosité et ceux liés aux interactions avec le tensioactif comme énoncé dans le paragraphe précédent.

#### **1.2.4.3 Rôles du tensioactif et du co-tensioactif**

Le tensioactif, ou surfactant, joue également un rôle crucial dans la stabilisation de la microémulsion, car il réduit la tension interfaciale. Les tensio-actifs sont divisés en différentes catégories : cationique, anionique et non ionique. Les plus utilisés sont pour les tensioactifs anioniques le dioctyl sulfosuccinate de sodium (AOT), pour les tensioactifs cationiques le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et pour les tensioactifs non ioniques le Tergitol, le Triton X-100, l'Igepal et le Synperonic® NP-5. Pour notre part, nous avons utilisé le Triton X-100.

La chaîne hydrocarbonée rigide de la molécule tensioactive affecte également la morphologie du produit. Ainsi, l'augmentation de la rigidité de la chaîne réduit la taille des



nanoparticules. La flexibilité diminue dans l'ordre CTAB > Tergitol( $\approx$  Igépal  $\approx$  NP-5) > Triton X-100.

Souvent, pour ordonner les molécules de tensioactif à l'interface des micelles, il est ajouté un composé appelé co-tensioactif ou co-surfactant. Généralement, des alcools de faible masse moléculaire ou des amines sont utilisés dans ce rôle. Nous avons choisi le n-butanol. Le rôle de ce co-tensioactif est de réduire la tension interfaciale en provoquant l'agrégation spontanée des molécules de tensioactif. La chaîne courte de co-tensioactif conduit à une augmentation de la flexibilité de la couche à l'interphase<sup>15</sup>. Par conséquent, la taille des nanoparticules diminue.

## **2. Techniques de caractérisation**

### **2.1 Analyses chimiques**

#### **2.1.1 Spectrophotométrie de flamme : dosage du lithium**

Les concentrations en lithium des solutions utilisées lors des synthèses ainsi que des filtrats obtenus après les essais d'échange ionique ont été déterminées par spectrophotométrie de flamme<sup>16</sup>. Cette technique d'analyse spectrale se base sur l'étude des spectres d'émission des éléments sous l'influence de sources d'excitation faibles. On choisit une longueur d'onde caractéristique de l'élément et on mesure son intensité. Cette intensité est directement proportionnelle à la concentration de l'élément sous des conditions d'excitation constantes. Dans ce procédé, la solution étudiée est pulvérisée dans une flamme formée à partir d'un mélange butane/air ou gaz de ville/air. La gamme d'étalonnage utilisée lors du dosage est réalisée à partir d'une série de solutions dont les concentrations en lithium sont de 4, 8, 12, 16 et 20 mg/L. Deux spectrophotomètres ont été utilisés : Sherwood 410 et Sherwood M360.

#### **2.1.2 Dosage complexométrique**

Les concentrations en lanthane des solutions utilisées lors des synthèses ont été déterminées par dosage complexométrique<sup>15</sup> : les solutions de nitrate de lanthane ont été titrées par l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) avec de l'orangé de xylénol en tant qu'indicateur coloré. De l'acide nitrique a été ajouté pour se placer en milieu acide. L'urotropine ((CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> pKa=4.89) est ensuite ajoutée pour tamponner la solution autour de pH = 5.

### **2.2 Diffusion dynamique de la lumière**

La diffusion dynamique de la lumière (DLS — Dynamic Light Scattering) est une technique permettant de mesurer la taille des particules typiquement dans la région du

submicron. Son principe repose sur le rapport entre le mouvement brownien et la taille des particules<sup>17</sup>. Le mouvement brownien est un mouvement aléatoire des particules dû à leur bombardement par les molécules de solvant qui les entourent. Normalement la DLS est appliquée aux mesures de particules en suspension au sein d'un liquide. Plus la particule est grande, plus le mouvement brownien sera lent. En revanche, les plus petites particules sont "expulsées" par les molécules de solvant et se déplacent plus rapidement. La viscosité d'un liquide étant liée à la température, il est indispensable de procéder à température constante et connue. La vitesse du mouvement brownien est définie par une propriété connue sous le nom de coefficient de diffusion de translation (habituellement notée D).

La taille de particule est calculée à partir du coefficient de diffusion de translation à l'aide de l'équation de Stokes-Einstein :

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

où :

d (H) = diamètre hydrodynamique

D = coefficient de diffusion de translation

k = constante de Boltzmann

T = température absolue

$\eta$  = viscosité du milieu

Il faut noter que le diamètre de particule qui est mesuré par DLS est une valeur qui se réfère à la façon dont une particule diffuse dans un fluide, il est donc considéré comme un diamètre hydrodynamique. Le diamètre obtenu par cette technique est le diamètre d'une sphère qui a le même coefficient de diffusion de translation que la particule. Le coefficient de diffusion de translation dépendra donc non seulement de la taille du «noyau» de la particule, mais aussi de toute structure de surface, ainsi que de la concentration et du type d'ions dans le milieu.

Les mesures de diffusion dynamique de la lumière ont été effectuées en utilisant un analyseur de taille de particules Zetasizer Nano ZS, Malvern Instrument Ltd., Worcestershire, UK à une longueur d'onde de 633 nm à la température constante de 20°C.

## 2.3 Suivi du comportement thermique

### 2.3.1 ATD/TG

Les analyses thermiques différentielles (ATD) et thermogravimétriques (TG) permettent d'observer en continu le comportement thermique de l'échantillon (fusion, décomposition, cristallisation, transition de phase...). Elles ont été réalisées à l'aide d'un appareil Q600 SDT Thermal Analysis Instruments. L'échantillon ainsi que la référence ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) sont placés dans des nacelles en platine ou en alumine reliées au fléau d'une balance de précision. Un thermocouple mesure la différence de température entre les nacelles. Les mesures ont été réalisées sous air entre la température ambiante et 1000°C. La quantité d'échantillon étudié est de l'ordre de 30 mg.

### 2.3.2 Dilatométrie

Afin d'établir les paramètres optimaux de frittage des céramiques, des dilatométries ont été effectuées. Cette technique permet de mesurer, en fonction de la température et du temps, l'évolution du retrait dû à la densification de poudres compactées lors de traitements thermiques. Les mesures ont été effectuées sur des pastilles, sous air, grâce à un dilatomètre SETARAM TMA Setsys Evolution 16 de construction verticale avec un équipement en alumine fonctionnant dans une gamme de température allant de 20 à 1600°C. Afin d'éviter le contact direct entre le palpeur et l'échantillon, celui-ci est placé entre deux plaques de platine puis deux plaques d'alumine. Avant chaque mesure, un blanc est effectué afin de soustraire la contribution du système platine/alumine.

## 2.4 Diffraction des Rayons X

### 2.4.1 Température ambiante

Un diffractomètre PANalytical X'pert Pro muni d'un détecteur linéaire X'Celerator à porte-échantillon horizontal fixe (mode  $\theta/\theta$  méthode Bragg Brentano) a été utilisé afin d'analyser les phases cristallines qui se forment au cours des synthèses. Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode de cuivre dont les longueurs d'onde correspondant aux raies  $K\alpha_1/K\alpha_2$  sont 1.54056 Å / 1.54443 Å.

Les diagrammes de « routine », permettant de vérifier la pureté des phases, sont enregistrés entre 10 et 70° avec un pas de 0.017° et un temps de comptage par pas de 100s, sur un produit lissé. Les diagrammes « lents », permettant les analyses Rietveld et le calcul de tailles de grains, sont enregistrés entre 5 et 130° avec un pas de 0.017° (0.033 ou 0.067 si nous

attendons des raies larges) et un temps de comptage par pas de 240s (celui-ci peut également varier selon le pas utilisé). L'échantillon est préalablement saupoudré à l'aide d'un tamis de 63µm sur une plaque de verre dépoli afin d'éviter l'orientation préférentielle des grains.

### 2.4.2 Thermodiffraction des rayons X

Afin de suivre la cristallisation des phases avec la température ou de mettre en évidence d'éventuelles transitions structurales, des thermodiffractogrammes sont enregistrés sous air sur le même diffractomètre, équipé d'un four Anton Paar HTK 1200, entre 8° et 110° en 2θ avec un pas de 0.017° et un temps de comptage de 200 s par pas. Un délai de 20 minutes est appliqué après chaque augmentation de 100°C. Le porte échantillon est en alumine. Une plaque de platine intermédiaire a été placée sur le porte échantillon afin de réduire la quantité de poudre nécessaire et d'éviter la réaction avec l'alumine.

### 2.4.3 Détermination de la taille des domaines cristallisés par la méthode de Scherrer

En diffraction des rayons X, le profil des raies, et notamment leur largeur, sont directement liés à la taille des domaines cristallisés des poudres étudiées. Celle-ci peut être déterminée grâce à l'équation de Scherrer<sup>18</sup> qui est le modèle le plus simple à utiliser et qui conduit à une première approximation des valeurs (ce modèle ne prenant pas en compte l'effet des microdéformations).

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$

L – Taille des domaines cristallisés (par approximation ≈ taille de grains) ;

K – Constante de Scherrer dépendant de la forme des cristallites (K = 0,94 pour les grains sphériques) ;

λ – Longueur d'onde de la radiation X ;

β – FWHM (largeur de pic à mi-hauteur), déterminée par ajustement de certains pics de Bragg, en utilisant le programme Fullprof (Single Peak Fit). Pour plus de précision, il faut utiliser β = β<sub>obs</sub>-β<sub>inst</sub> : différence entre la largeur à mi-hauteur d'un pic observé et la contribution instrumentale. La valeur de β<sub>inst</sub> est déterminée à partir d'un échantillon massif standard parfaitement cristallisé de LaB<sub>6</sub>.

θ – Angle de diffraction.

Cette formule n'est pas applicable à des grains plus grands que 0.1 à 0.2 µm, soit 1000 à 2000Å observés dans la plupart des microstructures céramiques.

### 2.4.4 Quantification des phases amorphes : méthode de l'étalon interne

La méthode de l'étalon interne<sup>19</sup> est utilisée pour quantifier la phase amorphe (c'est-à-dire qui ne diffracte pas) dans le produit. La procédure est assez simple : une quantité exacte (dans nos cas 30% en masse) de poudre bien cristallisée est mélangée et broyée avec l'échantillon étudié. Le choix de l'étalon se fait par rapport à sa micro-absorbance ( $\mu$ ) qui doit être proche de celle de l'échantillon. Pour  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  ( $\mu = 1100 \text{ cm}^{-1}$ ) nous avons choisi comme étalon  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\mu = 912 \text{ cm}^{-1}$ ), pour  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  ( $\mu = 198 \text{ cm}^{-1}$ ) —  $\text{ZnO}$  ( $\mu = 279 \text{ cm}^{-1}$ ). Le calcul du pourcentage de phase amorphe présent dans une poudre se fait à l'aide du logiciel X'Pert Highscore Plus par affinement Rietveld des diagrammes.

### 2.4.5 Méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld<sup>20</sup> consiste à ajuster au profil d'un diagramme de poudre observé, le profil calculé à partir d'une hypothèse structurale correcte, en tenant compte des intensités diffractées, de la position et du profil des raies (Tableau II-1).

Tableau II-1 : paramètres ajustés au cours d'un affinement par la méthode de Rietveld.

Paramètres structuraux	Paramètres de maille
	Positions atomiques
	Taux d'occupation des sites
	Facteurs d'agitation thermique
Paramètres de profils de raies	Facteur d'échelle
	Forme des raies
	Paramètres de résolution (U, V, W)
	Asymétrie des raies
Paramètres d'enregistrement	Décalage de zéro
	Bruit de fond

Plusieurs facteurs de reliabilité sont calculés à l'issue de chaque cycle d'affinement de manière à estimer l'accord entre les points expérimentaux et le modèle. Les facteurs les plus couramment utilisés sont : le résidu de profil  $R_p$  ; le résidu pondéré du profil  $R_{wp}$  ; le résidu de Bragg  $R_{Bragg}$  ; le résidu attendu  $R_{exp}$  ; la valeur du fit  $\chi^2$ .

## 2.5 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la microstructure superficielle de micro-objets en étudiant leur "image électronique" réfléchie. Les images obtenues au microscope électronique à balayage semblent tridimensionnelles et sont favorables à l'étude de la microstructure de surface. Elle permet également une microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'objet par la méthode EDX (Energy Dispersive X-ray). En effet, le faisceau d'électrons focalisé étant dirigé sur une zone précise de l'échantillon, l'échantillon émet alors des rayons X et des électrons secondaires et rétrodiffusés. Les premiers sont utilisés pour l'analyse chimique, tandis que les électrons secondaires permettent de reconstituer l'image de surface de l'échantillon sur l'écran (contraste topographique) et les électrons rétrodiffusés la répartition des différents éléments (contraste chimique).

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL JSM 6510LV, la tension d'accélération peut être ajustée de 1 à 20kV. Les échantillons à analyser, sous forme de poudre ou de pastille, sont disposés sur un ruban adhésif double-face. Une couche de platine ou d'or peut être déposée sur les échantillons non conducteurs, par pulvérisation cathodique, sous vide, afin d'assurer l'évacuation des charges.

## 2.6 Microscopie électronique en transmission

La structure, la taille, la forme et la distribution de la taille de grains des poudres ont été étudiées par microscopie électronique en transmission (MET) sur un appareil JEOL JEM 2100 HR fonctionnant avec une tension d'accélération des électrons de 200 kV.

Pour l'analyse des échantillons par microscopie électronique en transmission, la poudre broyée dans un mortier en agate est dispersée dans de l'éthanol absolu. La suspension est ensuite soumise aux ultrasons et une goutte de celle-ci est déposée sur une grille de cuivre recouverte de carbone amorphe. Pour mener une expérience, l'épaisseur de l'échantillon ne doit pas dépasser  $\sim 2000\text{\AA}$ , car les électrons réagissent activement avec le matériau et sont absorbés si l'objet observé est trop épais.

## 2.7 Spectroscopies vibrationnelles

Les techniques de spectroscopies vibrationnelles infrarouge (IR) et Raman ont été utilisées pour compléter les caractérisations structurales radiocristallographiques. Elles sont souvent utilisées pour étudier l'ordre à courte distance dans les composés. Ces deux méthodes analytiques non-destructives sont complémentaires puisque certains modes de vibration actifs en IR peuvent être inactifs ou présenter des bandes de très faibles intensité en Raman, et vice-versa.

Une vibration est active en IR si elle induit une variation du moment dipolaire électrique. Pour qu'un mode de vibration soit actif en diffusion Raman, il faut qu'il soit accompagné d'une variation de la polarisabilité. L'ensemble des bandes observées constitue le spectre de vibration de l'échantillon. Les nombres d'onde ( $\bar{\nu} = \nu/c = 1/\lambda$ ), les profils et les intensités des raies sont alors caractéristiques d'un composé.

### 2.7.1 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une classe de spectroscopie moléculaire optique basée sur l'interaction de la matière avec un rayonnement électromagnétique dans le domaine de l'infrarouge.

Les vibrations des liaisons qui se produisent alors avec le déplacement des atomes sont de deux types : 1) élongation ( $\nu$ ) ; 2) déformation dans ( $\delta$ ) et hors ( $\gamma$ ) du plan.

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier des échantillons ont été mesurés sur les poudres et les gels dans le domaine  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker Alpha équipé d'un module d'échantillonnage ATR.

### 2.7.2 Diffusion Raman

En spectroscopie Raman, les photons constituant la radiation excitatrice peuvent être réfléchis, transmis, absorbés ou diffusés. Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence que le rayonnement excitateur, ce phénomène de diffusion élastique est appelé diffusion Rayleigh. Si la fréquence de ces photons diffusés est inférieure à la fréquence  $\nu_0$  de l'excitation (création d'un phonon), on parle de diffusion Raman Stokes, dans le cas contraire (absorption d'un phonon) de diffusion Raman anti-Stokes. L'intensité des raies anti-Stokes étant inférieure à l'intensité des raies Stokes, les spectres sont généralement acquis en Raman Stokes.

Les raies Raman ne sont pas repérées par leur nombre d'onde absolu mais par l'écart (généralement exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ ) entre la raie Raman et la raie Raleigh. Cet écart est appelé nombre d'onde relatif.

Les spectres Raman ont été obtenus au moyen d'un spectromètre DILOR XY avec un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. La source excitatrice est un laser COHERENT d'argon de longueur d'onde  $514.5\text{ nm}$ , de fente d'entrée  $120\mu\text{m}$  et de résolution  $2.4\text{ cm}^{-1}$ . Les puissances utilisées étaient de 50 et 60 mW. Ces expériences ont été effectuées en collaboration avec le Professeur M.-L. Sanjuán du Département de Physique de la Matière Condensée de l'Université de Saragosse (Espagne).

## **2.8 Mise en forme et frittage**

### **2.8.1 Mise en forme**

#### **2.8.1.1 Pressage uniaxial**

Les mesures de conduction ionique ont été réalisées sur des pastilles de 5 mm de diamètre et d'environ 2 mm d'épaisseur. Pour faciliter l'étape de pastillage, il est possible d'ajouter à la poudre quelques gouttes d'alcool polyvinylique puis de broyer l'ensemble. Le mélange est ensuite pressé uniaxialement dans un moule de 5 mm de diamètre sous environ 4000 bars. Après pastillage, l'alcool polyvinylique est éliminé par chauffage pendant 6h à 500°C (montée à 0.8°C.min<sup>-1</sup>).

#### **2.8.1.2 Pressage isostatique**

Le pressage isostatique permet de compacter les poudres uniformément et de compenser les cassures qui se forment perpendiculairement à l'axe de pressage lors du pastillage uniaxial. Les pastilles sont placées dans un ballon de baudruche vidé d'air puis introduites dans la chambre d'une presse isostatique hydraulique. La pression peut atteindre 5000 bars (pression utilisée pour nos échantillons).

### **2.8.2 Frittage**

L'étude des propriétés physiques, notamment la conduction ionique, nécessite l'utilisation d'échantillons de compacités élevées. En effet, la présence de défauts microstructuraux tels que les joints de grains ou les pores peuvent interférer dans les mesures des propriétés électriques rendant difficile l'extraction de la contribution des grains à la conduction ionique. De plus, les synthèses par les méthodes de chimie douce entraînent la formation de grains de petites tailles qui s'agglomèrent entre eux et qui rendent difficile l'étape de pastillage mais aussi le frittage. Les méthodes de frittage classiques consistent généralement à traiter les échantillons pendant plusieurs heures à haute température (déterminée par dilatométrie). Cette méthode favorise également la croissance des grains et doit donc être évitée dans le cadre de l'étude d'échantillons nanostructurés. D'autres méthodes de densification ont donc été développées.

#### **2.8.2.1 Frittage flash :**

Le but du frittage est de souder les grains entre eux et, selon les applications envisagées, d'augmenter la compacité. Dans notre cas, nous devons essayer également de limiter la croissance des grains afin de conserver des poudres nanostructurées. Pour densifier les pastilles



nous avons utilisé la méthode du frittage « flash » qui consiste à introduire directement dans un four chaud la pastille placée dans un creuset de platine puis à effectuer une trempe à l'air après seulement quelques minutes. Ces expériences ont été menées sur des poudres déjà synthétisées.

### 2.8.2.2 Ajout d'agents de frittage

Afin d'améliorer le frittage d'échantillons, il est aussi possible d'utiliser des aides chimiques cristallines ou amorphes telles que  $\text{ZnO}^{21}$ ,  $\text{LiNO}_3^{22}$ ,  $\text{TiO}_2^{23}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3^{24}$  ou  $\text{SiO}_2^{25}$  qui fonctionnent comme des liants au sein de la pastille. Ajoutées à la phase après la synthèse, elles ne doivent pas s'insérer dans le composé mais favoriser la densification des échantillons et réduire la résistance des joints de grains en formant un flux qui permet la diffusion de la matrice.

## 2.9 La spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance mesure la réponse d'un système électrochimique à une perturbation sinusoïdale en fonction de la fréquence de celle-ci. Cette technique permet de distinguer les phénomènes physiques en fonction de leur vitesse : on observe les phénomènes rapides à hautes fréquences et les phénomènes lents à basses fréquences. Ces expériences ont été réalisées grâce à un analyseur de réponse en fréquence Solartron 1260 associé à une interface diélectrique 1296.

Afin d'améliorer le contact électrode-pastille, un dépôt de platine est effectué par pulvérisation cathodique, sur chaque face. Ces dépôts de platine ont été réalisés au département Mesures Physiques de l'Institut Universitaire de Technologie du Mans avec un appareil Sputter Coater POLARON SC7620 (5 minutes, 17 mA). Enfin, la pastille est placée entre deux électrodes de platine bloquantes aux ions (Figure II-3). Pour les mesures à hautes températures la cellule de mesure est placée dans un four Carbolite MTF 12/38/250 préalablement étalonné. La cellule de mesure est placée dans une enveloppe d'alumine balayée de gaz sec. Les mesures sont réalisées sous air sec, dans une gamme de fréquences allant de 10 MHz à 0.1 Hz.

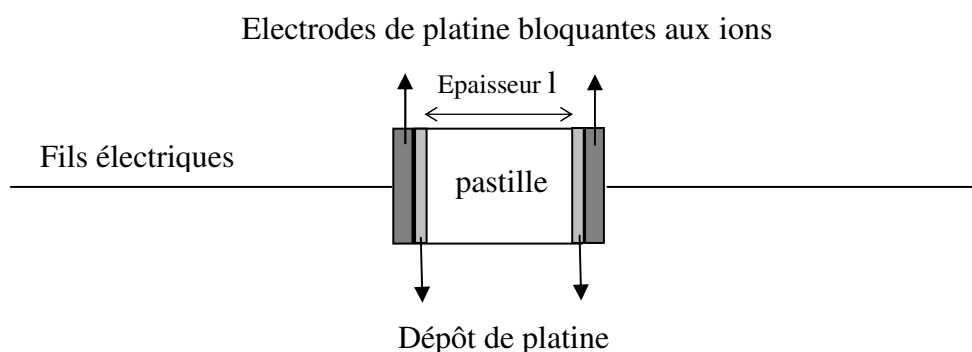


Figure II-3 : Schéma d'une cellule de mesure.

### 2.9.1 Linéarité

Un système est linéaire si la réponse du courant  $I(t)$  à une perturbation de potentiel  $U(t)$  est déterminée par une équation différentielle linéaire d'ordre  $m$  sur  $I(t)$  :

$$b_0 = \frac{d^m y(t)}{dt^m} + b_1 \frac{d^{m-1} y(t)}{dt^{m-1}} + \dots + b_m y(t) = a_0 \frac{d^n U(t)}{dt^n} + a_1 \frac{d^{n-1} U(t)}{dt^{n-1}} + \dots + a_n U(t)$$

Si la perturbation est sinusoïdale ( $U(t) = U_m \sin \omega t$ ), alors la réponse du système linéaire est aussi sinusoïdale  $I(t) = I_m \sin(\omega t + \phi)$ . Dans le domaine des fréquences, la réponse du système est donnée par le rapport  $Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)}$ .

Expérimentalement, pour vérifier qu'un système est linéaire, une série de mesures est effectuée en appliquant différentes tensions. Si les spectres obtenus sont semblables, on peut conclure que le système étudié est linéaire dans cet intervalle de tensions. Dans le cas d'un système électrochimique, cette condition n'est accessible que si la perturbation est de faible amplitude.

### 2.9.2 Stationnarité

Une augmentation de température provoque, généralement, une diminution de l'impédance du système électrochimique. Il est nécessaire d'attendre un certain temps pour que le système devienne stationnaire. Ce délai change suivant l'échantillon caractérisé. Il faut donc le déterminer avant de commencer toute mesure. Pour cela, l'impédance du système est mesurée en fonction du temps après une augmentation de température définie. L'observation des résultats permet alors d'évaluer le délai d'attente à appliquer avant de commencer les mesures après chaque changement de température.

Ces conditions de linéarité et stationnarité sont vérifiées avant chaque série de mesures. On constate que ces systèmes sont linéaires entre 50 et 500 mV et qu'ils deviennent stationnaires 20 minutes après une augmentation de température de 50°C. Pour l'ensemble des échantillons, les mesures sont effectuées avec une tension de travail alternative de 400 mV et un délai de 20 minutes après chaque montée en température.

### 2.9.3 Exploitation des diagrammes

La réponse d'un électrolyte solide à une perturbation électrique est la somme de plusieurs courants dus, d'une part, au mouvement de translations des ions mobiles dans le matériau et d'autre part à la polarisation des dipôles présents dans le système. On reconnaît alors le comportement d'un circuit de type RC.

Le plus souvent, on représente l'impédance d'un système,  $Z(\omega) = Z' + i Z''$ , dans le plan complexe (représentation de Nyquist) en traçant le diagramme  $-Z'' = f(Z')$  où  $Z'$  est la partie réelle de l'impédance et  $Z''$  sa partie imaginaire. Dans ce type de plan, la variation d'impédance avec la fréquence de perturbation d'un circuit de type RC se présentera sous la forme d'un demi-cercle de diamètre R.

Dans le cas d'un échantillon céramique conducteur ionique, l'observation sur les diagrammes de plusieurs demi-cercles enchevêtrés indique l'existence de plusieurs relaxations dues au mouvement des ions à travers les grains (bulk), les joints de grains, et éventuellement les joints d'agglomérats. Le phénomène de polarisation aux électrodes se traduit quant à lui par la présence d'une droite à basse fréquence sur le diagramme.

L'ensemble des diagrammes a été exploité grâce au logiciel Zview 3.3<sup>26</sup> à l'aide de modèles électriques équivalents dont un exemple est donné en Figure II-4.

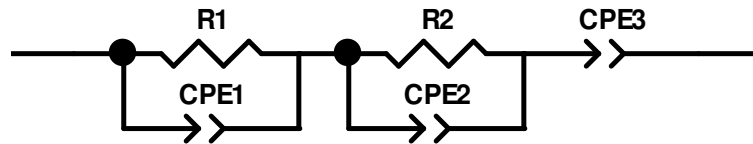


Figure II-4 : Exemple de modèle électrique équivalent.

R1 et R2 représentent les résistances des grains et des joints de grains

CPE1 et CPE2 sont liées à la polarisation des dipôles au sein du matériau

CPE3 représente la polarisation aux électrodes

Remarque : une CPE (constant phase element) est utilisée à la place d'une capacité pure pour rendre compte du décentrage des demi-cercles par rapport à l'axe des réels. Ce phénomène est lié à l'inhomogénéité électrique du matériau et est d'autant plus visible dans les matériaux nanostructurés.

Les valeurs de conductivité, exprimées en  $S.cm^{-1}$ , sont déduites des résistances, affinées grâce à

Zview, selon la relation :  $\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{S} = \frac{f}{R}$

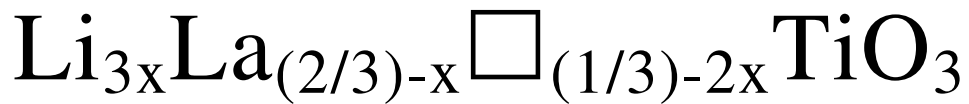
Où f (facteur de forme) =  $\frac{l}{S}$  avec l, l'épaisseur de la pastille (cm) et S, sa surface (cm<sup>2</sup>).

## Références

- (1) Catti, M.; Stramare, S. *Solid State Ionics* **2000**, 13-137, 489–494.
- (2) Inaguma, Y.; Lique, C.; Itoh, M.; Nakamura, T.; Uchida, T.; Ikuta, H.; Wakihara, M. *Solid State Commun.* **1993**, 86, 689–693.
- (3) Tamura, S.; Imanaka, N.; Adachi, G. *Solid State Ionics* **2002**, 154-155, 767–771.
- (4) Gaffet, E.; Bernard, F.; Niepce, J.-C.; Charlot, F.; Gras, C.; Le Caër, G.; Guichard, J.-L.; Delcroix, P.; Mocellin, A.; Tillement, O. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 305–314.
- (5) Pechini, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US 3330697, July 11, 1967.
- (6) Kakihana, M. *J. Sol-gel Sci. Technol.* **1996**.
- (7) Brinker, C. J.; Scherrer, J. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: New York, 1990.
- (8) Boulos, M.; Guillemetfritsch, S.; Mathieu, F.; Durand, B.; Lebey, T.; Bley, V. *Solid State Ionics* **2005**, 176, 1301–1309.
- (9) Gautam, U. K.; Ghosh, M.; Rajamathi, M.; Seshadri, R. *Pure Appl. Chem.* **2002**, 74, 1643–1649.
- (10) Hoar, T. P.; Schulman, J. H. *Nature* **1943**, 152, 102–103.
- (11) Malik, M. A.; Wani, M. Y.; Hashim, M. A. *Arab. J. Chem.* **2012**, 5, 397–417.
- (12) Michaels, M. A.; Sherwood, S.; Kidwell, M.; Allsbrook, M. J.; Morrison, S. A.; Rutan, S. C.; Carpenter, E. E. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 311, 70–76.
- (13) Vaidya, S.; Rastogi, P.; Agarwal, S.; Gupta, S. K.; Ahmad, T.; Antonelli, A. M.; Ramanujachary, K. V.; Lofland, S. F.; Ganguli, A. K. *J. Phys. Chem.* **2008**, 112, 12610–12615.
- (14) Spirin, M. G.; Brichkin, S. B.; Razumov, V. F. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 326, 117–120.
- (15) Ganguli, A. K.; Ganguly, A.; Vaidya, S. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 474–485.
- (16) Whiteside, P. J.; Milner, B. A.; Ltd, P. U. *Atomic Absorption Data Book*; Fourth.; Pye Unicam Limited, 1981; p. 72.
- (17) Pecora, R. *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*; Plenum Press, 1985; p. 420.
- (18) Scherrer, P. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1918**, 26, 98–100.

- (19) Scarlett, N.; Madsen, I.; Cranswick, L.; Lwin, T.; Groleau, E. *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, 35, 383–400.
- (20) Rietveld, H. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65–71.
- (21) Park, D.-H.; Son, K.-Y.; Lee, J.-H.; Kim, J.-J.; Lee, J.-S. *Solid State Ionics* **2004**, 172, 431–434.
- (22) Kobayashi, Y.; Tabuchi, M.; Nakamura, O. *J. Power Sources* **1997**, 68, 407–411.
- (23) Takeuchi, T.; Betourne, E.; Sinclair, D.; Tabuchi, M.; West, A.; Kageyama, H. *Solide State Ionics* **1999**, 120, 33–41.
- (24) Hasegawa, Y.; Hoshiyama, T.; Tamura, S.; Imanaka, N. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2007**, 10, 177–180.
- (25) Mei, A.; Wang, X.-L.; Lan, J.-L.; Feng, Y.-C.; Geng, H.-X.; Lin, Y.-H.; Nan, C.-W. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 2958–2963.
- (26) Johnson, D. *Zview software*; 3.3 Scribner Associates, Inc., 2013.

# Chapitre III



Ce chapitre est entièrement consacré à l'étude de la phase  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\square_{0.13}\text{TiO}_3$  (LLTO). Les méthodes de synthèse par chimie douce qui ont été utilisées afin d'obtenir le composé nanostructuré pur sont détaillées et comparées. Les caractérisations structurales et thermiques des échantillons sont également présentées. Enfin, certaines propriétés des poudres nanométriques synthétisées par chimie douce sont comparées à celles des poudres micrométriques obtenues par voie solide classique.



La synthèse du composé  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  (LLTO) a déjà fait l'objet de nombreuses études. Néanmoins, la nanostructuration des poudres a nécessité l'exploration et l'optimisation de méthodes de synthèse par chimie douce. Pour la plupart des synthèses, les quantités de réactifs de départ ont été calculées pour préparer 1 g de produit final.

## 1. Synthèse de LLTO par la méthode Pechini modifiée

La méthode Pechini modifiée, appelée également « voie des complexes polymérisables », est utilisée pour la synthèse de LLTO depuis 10 ans. Appliquée d'abord par Vijayakumar<sup>1</sup>, et ensuite optimisée et développée par Pham<sup>2</sup> et Roffat<sup>3</sup>, elle permettait avant tout de synthétiser des poudres microstructurées. Cependant, durant sa thèse, Nghi Quoc Pham avait déjà mis en évidence un début de cristallisation de la phase en dessous de 700°C, ce qui en faisait une voie intéressante pour obtenir des échantillons nanostructurés, malgré des problèmes importants de reproductibilité. Nous avons donc, dans un premier temps, repris cette méthode de synthèse et étudié plus précisément les températures de cristallisation, afin de préparer rapidement d'importantes quantités de produit qui pourraient être ensuite utilisées lors des essais de frittage.

### 1.1 Protocole de synthèse

Le procédé est présenté en Figure III-1. Les réactifs contenant les cations métalliques sont prélevés en proportions stœchiométriques. Du titane métallique (Alfa Aesar, 99%) est dissous dans un mélange d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Fisher, 30%) et d'ammoniaque  $\text{NH}_4\text{OH}$  (VWR, 32%). Cette réaction étant exothermique, le bécher est placé dans un bain d'eau glacée. Après dissolution totale, de l'acide citrique (AC) (Sigma Aldrich, 99%) est ajouté à la solution pour respecter, en fin de synthèse, le rapport molaire  $\text{AC}/\text{M} = 10$  (avec  $\text{M} = [\text{Ti}^{4+}] + [\text{La}^{3+}] + [\text{Li}^+]$ ). Des solutions de carbonate de lithium et d'oxyde de lanthane dissous dans l'acide nitrique (~2N), préparées séparément, sont ensuite versées dans le mélange initial. La température du mélange est portée à 40°C grâce à un bain d'huile. Après 30 minutes à 40°C, permettant la formation des complexes cations métalliques-citrates, de l'éthylène glycol (EG) (VWR, 99%) est ajouté en quantité suffisante pour atteindre un rapport molaire  $\text{EG}/\text{AC} = 4$ . La solution est alors chauffée lentement jusqu'à 130°C, afin de favoriser les réactions de polymérisation puis de ramification du polyester obtenu. Après évaporation complète de l'eau, le mélange est placé dans un four préalablement chauffé à 150°C. Une pyrolyse est alors effectuée à 350°C pendant 10h. Le précurseur noir ainsi obtenu est broyé à l'aide d'un broyeur mécanique. Enfin, le composé final est formé après traitements thermiques des poudres à des températures plus élevées qui seront notamment déterminées par étude ATD-TG.



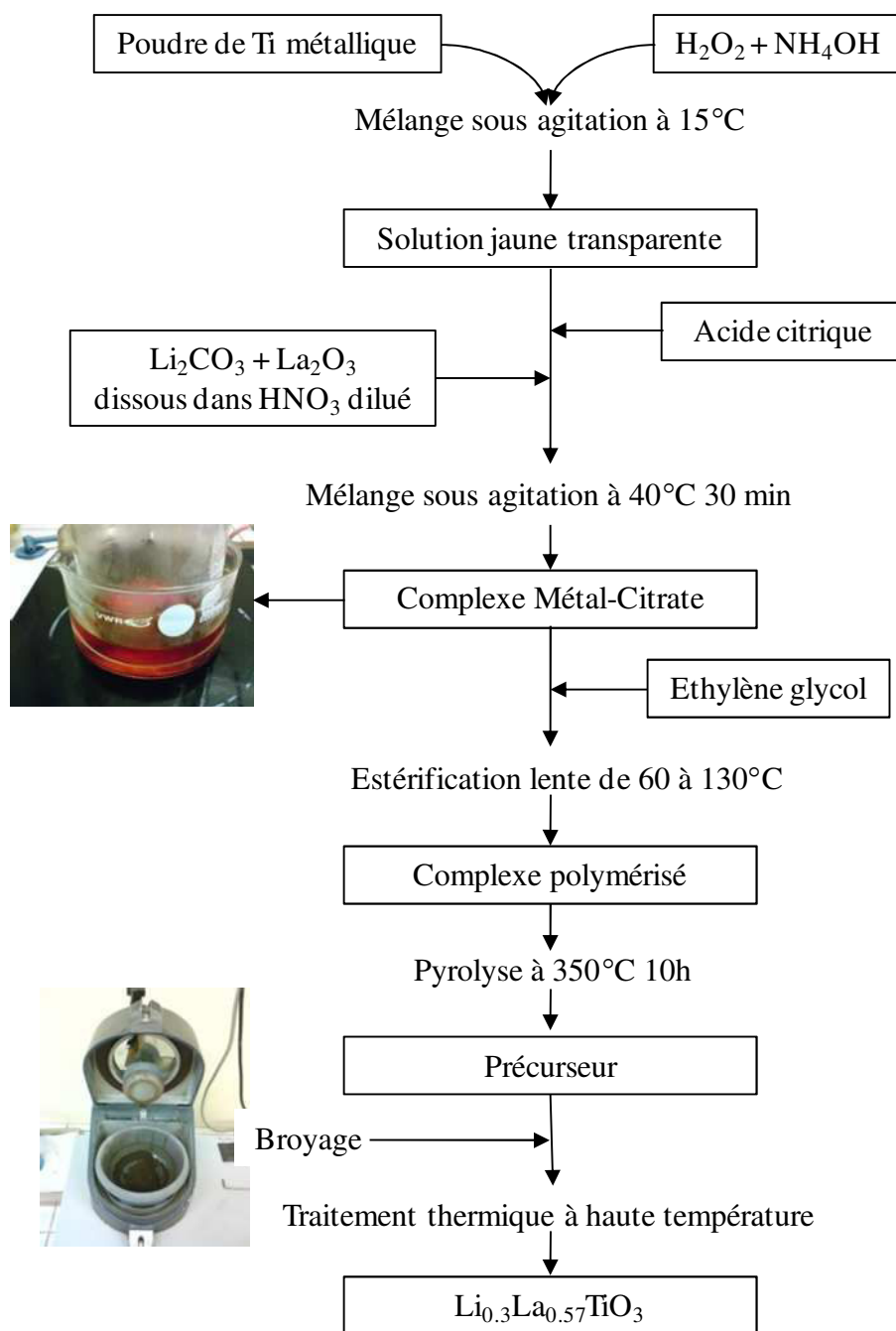


Figure III-1 : Schéma du protocole de synthèse par voie des complexes polymérisables.

## 1.2 Analyse thermique

Nous avons effectué une analyse ATD-TG du précurseur jusqu'à  $1000^{\circ}\text{C}$ , sous air, avec une vitesse de chauffage de  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  (Figure III-2). Nous pouvons observer sur la courbe thermogravimétrique, une première perte de masse jusqu'à  $200^{\circ}\text{C}$  de 5% qui peut être attribuée à une élimination de l'eau adsorbée et de constitution. La deuxième perte de masse, qui se produit vers  $320^{\circ}\text{C}$  (maximum à  $391^{\circ}\text{C}$ ), est de 47% et est accompagnée d'un important pic exothermique correspondant à la décomposition du polymère et des matières organiques. Enfin,

le second pic exothermique (maximum vers  $425^\circ\text{C}$ ) peut être attribué au début de cristallisation de LLTO.

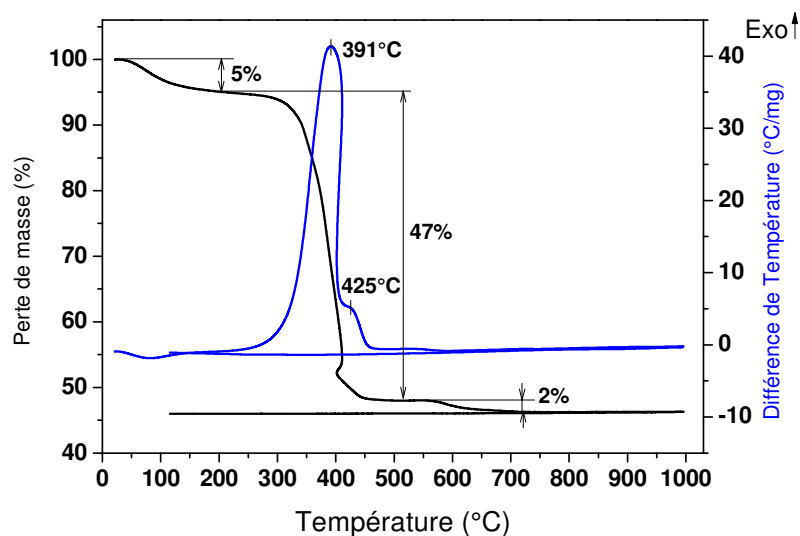


Figure III-2 : Courbes d'analyse ATD-TG du précurseur de LLTO obtenu par voie des complexes polymérisables.

Tenant compte des résultats d'ATD-TG, nous avons testé des traitements thermiques du précurseur à différentes températures au-delà de  $425^\circ\text{C}$ . Le composé LLTO peut être obtenu pur à partir de 2h de traitement à  $700^\circ\text{C}$ , une dernière perte de masse de 2% étant observable par thermogravimétrie jusqu'à cette température et les traitements thermiques réalisés à des températures inférieures semblant favoriser la formation de l'impureté  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

### 1.3 Analyses par diffraction des rayons X

Un composé LLTO synthétisé par voie Pechini modifiée et traité thermiquement à  $700^\circ\text{C}$  pendant 2h a fait l'objet d'une étude plus approfondie par diffraction des rayons X (enregistrement d'un diagramme lent). Dans un premier temps, un affinement du diagramme, réalisé à partir du modèle structural proposé dans la littérature<sup>4</sup>, nous a permis de vérifier que le composé est pur et qu'il cristallise bien dans une maille tétragonale ( $P4/mmm$  ;  $a = b = 3.8741\text{\AA}$  et  $c = 7.7459\text{\AA}$ ). Les facteurs de reliabilité obtenus après l'affinement sont très corrects ( $R_{\text{Bragg}}$  : 4.46%,  $R_p$  : 3.91%,  $R_{wp}$  : 5.71%,  $R_{exp}$  : 3.54%,  $\chi^2$  : 2.60). La Figure III-3 présente le résultat de l'affinement effectué grâce au programme Fullprof avec la comparaison des diagrammes calculé et observé.

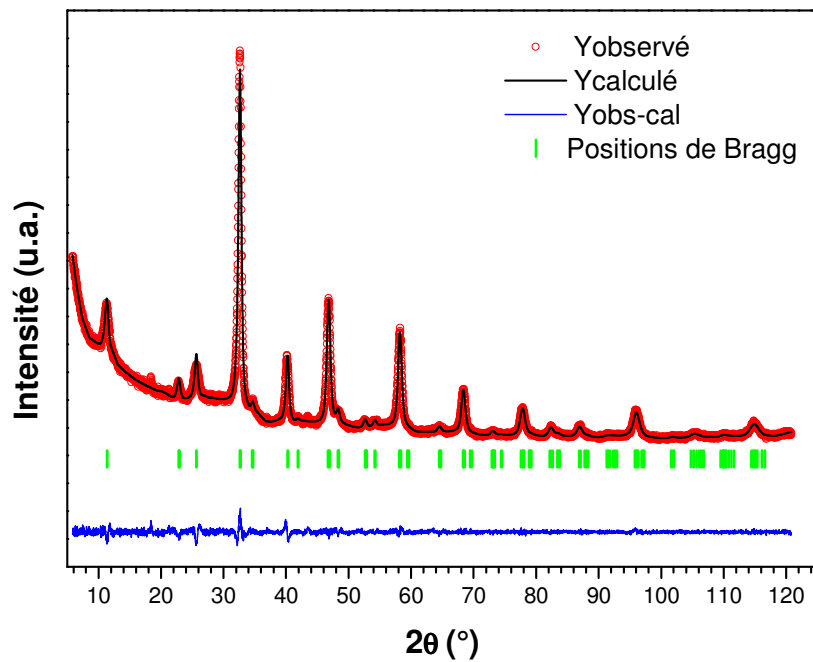


Figure III-3 : Résultat de l'affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X de LLTO synthétisé par voie Pechini (700°C) réalisé grâce à FULLPROF.

Afin de déterminer approximativement la taille de domaine cristallisé à partir de l'équation de Scherrer, nous avons utilisé le mode d'affinement automatique d'un pic isolé (Figure III-4) qui nous fournit la largeur à mi-hauteur de la raie choisie.

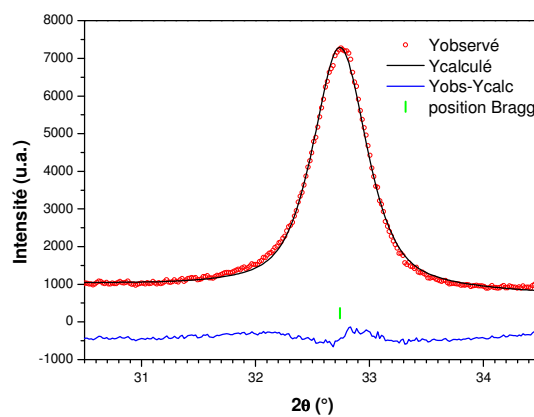


Figure III-4 : Affinement automatique d'un pic isolé pour utilisation dans l'équation de Scherrer.

En appliquant donc l'équation de Scherrer aux valeurs des largeurs à mi-hauteur déterminées pour quelques pics, une taille moyenne de domaine cristallisé de 15.4 nm est obtenue.

Le taux de phase amorphe a également été calculé par la méthode de l'étalon interne décrite dans le chapitre II. Un diagramme de diffraction des rayons X a été enregistré sur un échantillon de LLTO contenant 30% en masse de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . L'affinement quantitatif Rietveld réalisé grâce au logiciel HighScore Plus a révélé un taux de phase amorphe inférieur à 10%.

### 1.4 Microscopie électronique en transmission

Pour compléter les résultats obtenus par diffraction des rayons X, qui ne nous donnent que des valeurs approximatives et moyennes de tailles de grains, la poudre a également été étudiée par microscopie électronique en transmission (Figure III-5).

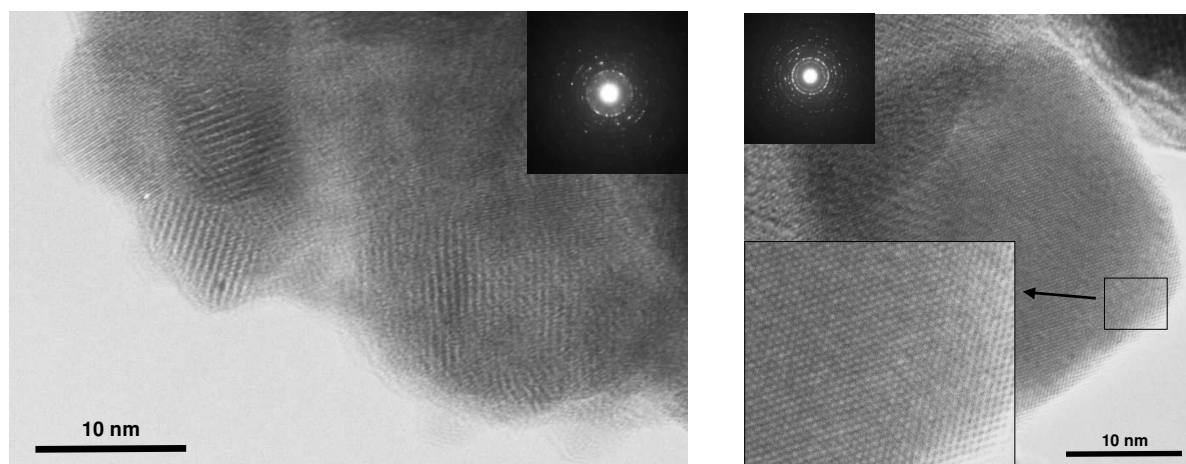


Figure III-5 : Images MET à haute résolution typiques du composé LLTO, traité thermiquement à 700°C (gauche) et 775°C (droite).

On observe, sur ces images, des tailles de domaines cohérents de l'ordre de 10-20 nm, les différentes zones de la grille observées présentant toutes le même type d'amas de grains. Ces résultats sont proches de ceux qui avaient été obtenus par la méthode de Scherrer validant cette première approximation. Cette technique nous a également permis de vérifier l'homogénéité des échantillons et la distribution assez étroite des tailles de grains. Enfin, on peut noter sur ces images que les particules semblent cristallisées jusqu'en bord de grain, ce qui est cohérent avec le faible taux de phase amorphe quantifié par la diffraction des rayons X.

### 1.5 Bilan du procédé de synthèse

La voie des complexes polymérisables qui avait été développée au laboratoire pour la synthèse de composés LLTO microstructurés a pu être assez aisément adaptée à la préparation de nanopoudres en abaissant les températures de traitement thermique. Les tailles de grains et leur distribution sont satisfaisantes. Cependant, nous avons rencontré des problèmes de

reproductibilité de la synthèse puisque l'impureté  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  est souvent rencontrée. La modification de certains paramètres, comme le pH de la solution de départ ou l'ajout d'un excès de lithium, n'ont pas pu améliorer la pureté des synthèses. On peut penser que ce manque de reproductibilité est lié à l'étape de combustion du polymère qui est très exothermique et difficilement contrôlable. En effet, c'est au cours de cette étape qu'est amorcée la cristallisation de LLTO ou des impuretés.

## 2. Synthèse de LLTO par la méthode sol-gel

Des travaux antérieurs concernant l'élaboration du composé LLTO sous forme de revêtement ou de poudre par voie sol-gel ont déjà été rapportés dans la littérature<sup>5,6</sup>. Le composé LLTO est obtenu après des traitements thermiques à très haute température ( $1300^\circ\text{C}$ ), tandis que des traitements à des températures inférieures ( $700^\circ\text{C}$ ) conduisent à une basse cristallinité et à la présence d'impuretés.

Nous avons modifié les paramètres de synthèse afin d'abaisser les températures de traitement thermique. Nous souhaitons également obtenir des gels homogènes pour réaliser des monolithes denses via une évaporation lente du solvant contenu dans le gel. La préparation d'un monolithe avait pour objectif d'obtenir un matériau massif de LLTO pur suite à des traitements thermiques à basse température. Il est toutefois important de noter que pour la préparation d'échantillons pulvérulents, le passage par un état gélifié n'est pas forcément nécessaire.

### 2.1 Synthèses avec l'acide acétique

#### 2.1.1 Protocole de synthèse

Nous avons repris les conditions de synthèse utilisées par Dokko<sup>7</sup>, puis nous avons fait varier certains paramètres de sorte à favoriser la gélification. Nous avons donc augmenté la concentration finale du sol et diminué les taux d'acide afin de favoriser la formation d'un réseau solide tridimensionnel.

Le mode opératoire suivi est présenté sur la Figure III-6. Le sol a été préparé à partir du mélange de deux solutions : l'une contenant l'acétate de lanthane  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99.9%) et l'acétate de lithium  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$  (Aldrich, 99.99%) dissous dans de l'eau distillée, l'autre contenant l'alcoxyde de titane (isopropoxyde (Acros Organics, 98+%) ou n-butoxyde (Alfa Aesar, 98+%) dissous dans l'isopropanol (Fluka,  $\geq 99.5\%$ ) auquel de l'acide acétique (AA) a ensuite été ajouté (Fisher Scientific,  $\geq 99.7\%$ ). Les cations constitutifs de LLTO ont été pris en proportions stœchiométriques tandis que, dans les conditions de départ, les

solvants ont été ajoutés selon les rapports suivants :  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  /  $\text{CH}_3\text{COOH}$  /  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  /  $\text{H}_2\text{O}$  = 1/10/20/140 <sup>7</sup>. Ces rapports permettent l'obtention d'un sol stable, en revanche aucune gélification du mélange n'est observée. Le sol est alors directement séché ou vieilli à 60°C pendant 7 jours avant d'être séché.

Différents rapports entre les constituants ont ensuite été testés, avec notamment la diminution du taux d'acide. On constate que lorsque le rapport acide acétique/titane est supérieur à 5, le sol ne gélifie pas. En revanche, pour un rapport inférieur à 5, le sol devient opaque. Cela signifie qu'il y a une forte réactivité d'au moins un des composants, ce qui risque d'amener des inhomogénéités au sein du sol et de la poudre (formation d'agglomérats contenant éventuellement un seul des réactifs). Il semble donc difficile d'obtenir un gel lorsque c'est l'acide acétique qui est utilisé pour stabiliser le sol contenant l'alcoxyde de titane.

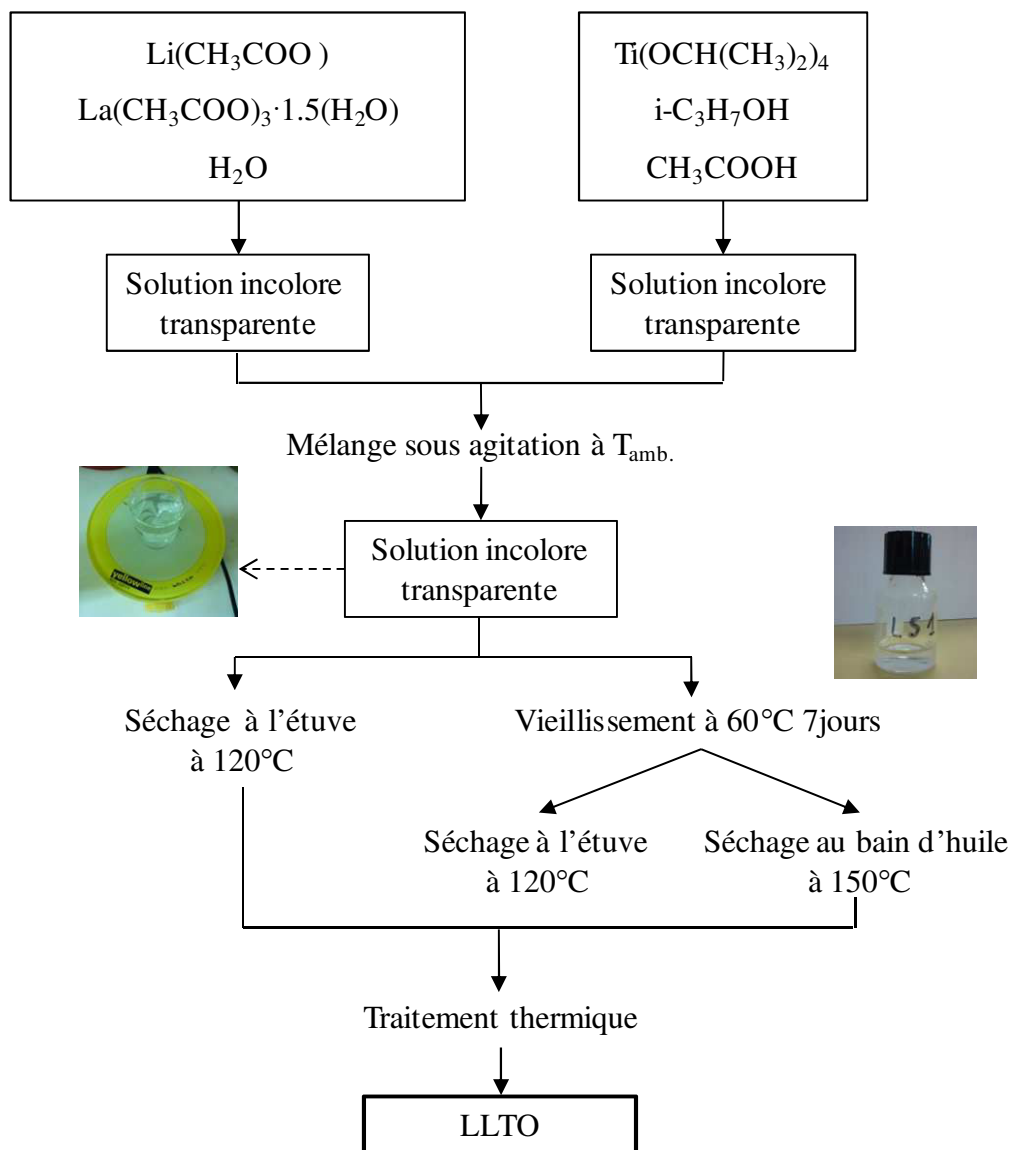


Figure III-6 : Illustration schématique de la synthèse LLTO par la méthode sol-gel.

### 2.1.2 Influence du vieillissement et du mode de séchage

La Figure III-7 présente les diffractogrammes de rayons X de trois produits synthétisés à partir de sols avec le rapport Acide Acétique/Titane = 10 (échantillon A). Le premier a été séché à 120°C directement après la préparation, tandis que les deux autres ont subi un vieillissement pendant 7 jours à 60°C puis ont été séchés à 120°C pour le second, et à 150°C, dans un bain d'huile, pour le troisième. Les poudres obtenues ont d'abord été traitées thermiquement directement à 1100°C pendant 2h afin de vérifier rapidement que la phase LLTO peut être formée.

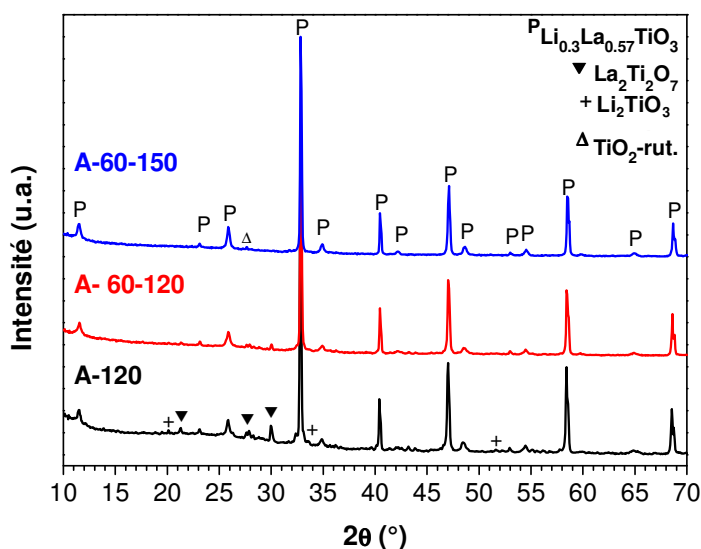


Figure III-7 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X, enregistrés à RT, sur la poudre LLTO préparée par la méthode sol-gel, traitée thermiquement à 1100°C, préalablement séchée à 120°C (A-120) ; vieillie à 60°C puis séchée à 120°C (A-60-120) ; vieillie à 60°C puis séchée à 150°C (A-150).

On observe, sur la Figure III-7, que le vieillissement favorise la formation de LLTO. Après comparaison de ces différents résultats, nous pouvons donc constater que l'échantillon le plus satisfaisant est obtenu dans les conditions suivantes : vieillissement du sol pendant 7 jours à 60°C après la synthèse et séchage à 150°C dans un bain d'huile, ce séchage étant plus rapide qu'à l'étuve.

Une analyse thermique ATD-TG réalisée jusqu'à 1000°C sur cet échantillon, sous air, avec une vitesse de chauffage de 10°C.min<sup>-1</sup>, est présentée en Figure III-8.

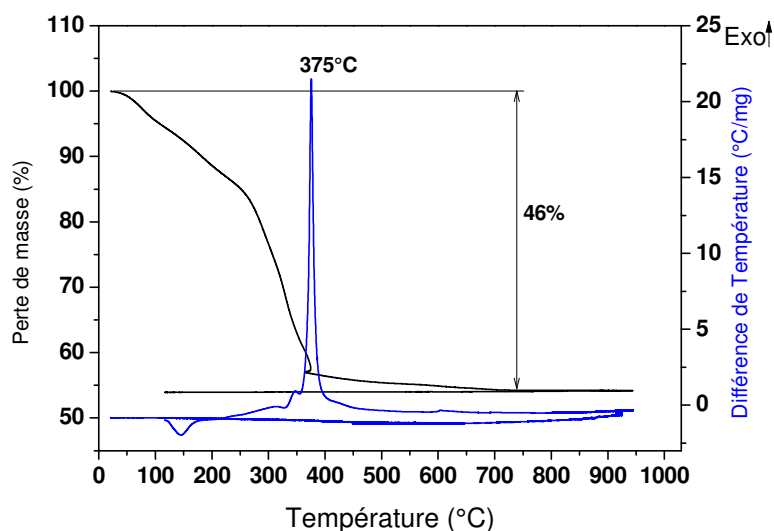


Figure III-8 : Courbes d'analyse ATD-TG du précurseur de LLTO A obtenu à partir d'un sol vieilli 7 jours à 60°C puis séché à 150°C.

La courbe ATD présente un pic exothermique très fin vers 365°C (maximum à 375°C) attribué à la combustion des matières organiques. La perte de masse totale est de 46%. L'inflexion peu intense observée autour de 600°C pourrait indiquer la cristallisation de LLTO.

### 2.1.3 Influence de la température de traitement thermique

Afin de limiter le grossissement des grains lors de la cristallisation, nous avons ensuite étudié l'influence de la température de traitement thermique sur d'autres portions du même échantillon A. Après un traitement thermique à 900°C pendant 2h, le produit pur est obtenu (Figure III-9). Cependant, la taille des grains (~ 85 nm), calculée grâce à l'équation de Scherrer, reste assez élevée en comparaison avec ce que nous avons pu obtenir par la méthode Pechini modifiée (~ 15 nm). Ce résultat est cohérent, la température de synthèse demeurant élevée. Nous avons donc tenté d'abaisser la température de traitement thermique à 800 et 700°C. Nous remarquons bien un élargissement des raies significatif et donc une diminution de la taille des grains (~ 29 nm), mais malheureusement, nous pouvons observer aussi la présence des impuretés  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  et  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en plus ou moins grandes quantités, comme le montrent les diffractogrammes de la Figure III-9.



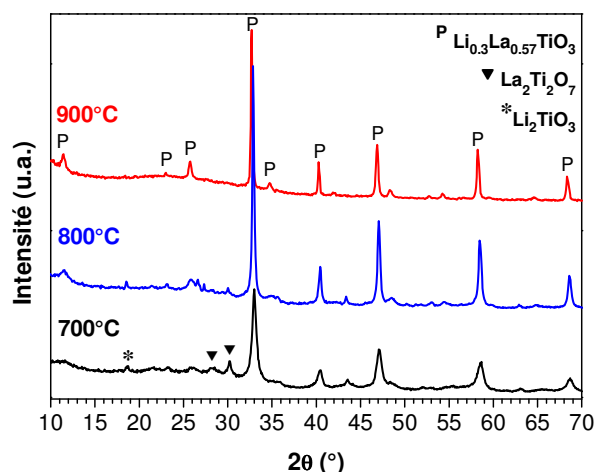


Figure III-9: Comparaison des diffractogrammes de rayons X, enregistrés à RT, de la poudre LLTO, préparée par la méthode sol-gel (échantillon A), après des traitements thermiques de 2h à 700, 800 et 900°C.

### 2.1.1 Influence de l'ajout d'excès de lithium

Avec l'abaissement de la température de traitement thermique nous avons donc observé l'apparition, non seulement, de l'impureté  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  mais aussi de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  en très faibles quantités. Cela peut indiquer une sous stœchiométrie du mélange en lithium.

C'est pourquoi nous avons souhaité connaître l'effet d'un ajout de lithium en excès. Même après un traitement thermique à haute température, censé favoriser la formation de LLTO, un excès de 10% massique en acétate de lithium n'améliore pas la pureté du produit final, qui présente toujours les impuretés  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , tandis qu'un excès de 2% de lithium permet de diminuer leurs quantités sans toutefois les éliminer entièrement (Figure III-10).

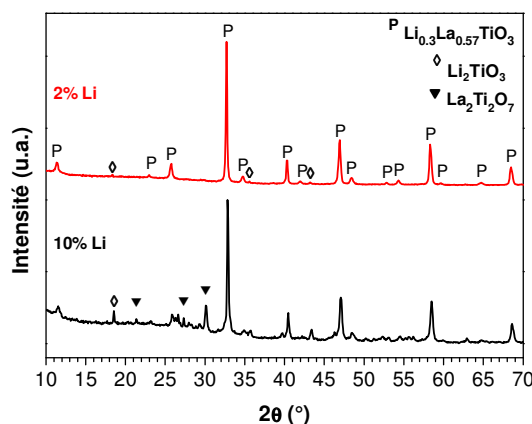


Figure III-10 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X de LLTO sol-gel traités thermiquement à 950°C préparés avec 2 et 10 % d'excès en lithium.

### 2.1.2 Influence des autres paramètres

La Figure III-11 montre les diffractogrammes de rayons X de poudres obtenues avec différents rapports  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  (Tableau III-1). Les sols ont été vieillis à 60°C pendant 1 semaine et ensuite séchés dans un bain d'huile à 150°C. Nous avons également tenté d'augmenter le volume préparé ( $\times 2$  - échantillon B) et, par la suite, de diminuer les quantités d'eau et d'acide acétique ainsi que de remplacer l'isopropoxyde de titane par du n-butoxyde de titane.

Tableau III-1 : Bilan des différentes synthèses de LLTO réalisées par la méthode sol-gel.

Echantillon	Type d'alcoxyde de titane	$\text{CH}_3\text{COOH} /$ LLTO	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} /$ LLTO	$\text{H}_2\text{O} /$ LLTO	Nature du produit obtenu
A	Isopropoxyde	10	20	140	Sol transparent
B	Isopropoxyde	10	20	140	Sol transparent
C	n-butoxyde	10	20	140	Sol transparent
D	n-butoxyde	5	10	60	Sol opaque
E	n-butoxyde	10	10	45	Sol transparent
F	n-butoxyde	2	75	45	Gel opaque

Le résultat montre qu'il n'y a pas de différence due aux utilisations de l'isopropoxyde ou du n-butoxyde de titane (échantillons A et C). A 1100°C, la phase LLTO se forme et de très faibles pics liés à  $\text{TiO}_2$  rutile sont observés. L'augmentation du volume de travail (échantillon B) a conduit à la formation de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en faibles quantités. Les rapports  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 1/5/10/60$  ont donné beaucoup d'impuretés (échantillon D) tandis que les rapports  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 1/10/10/45$  ont conduit à un produit pur (échantillon E) (Figure III-11).

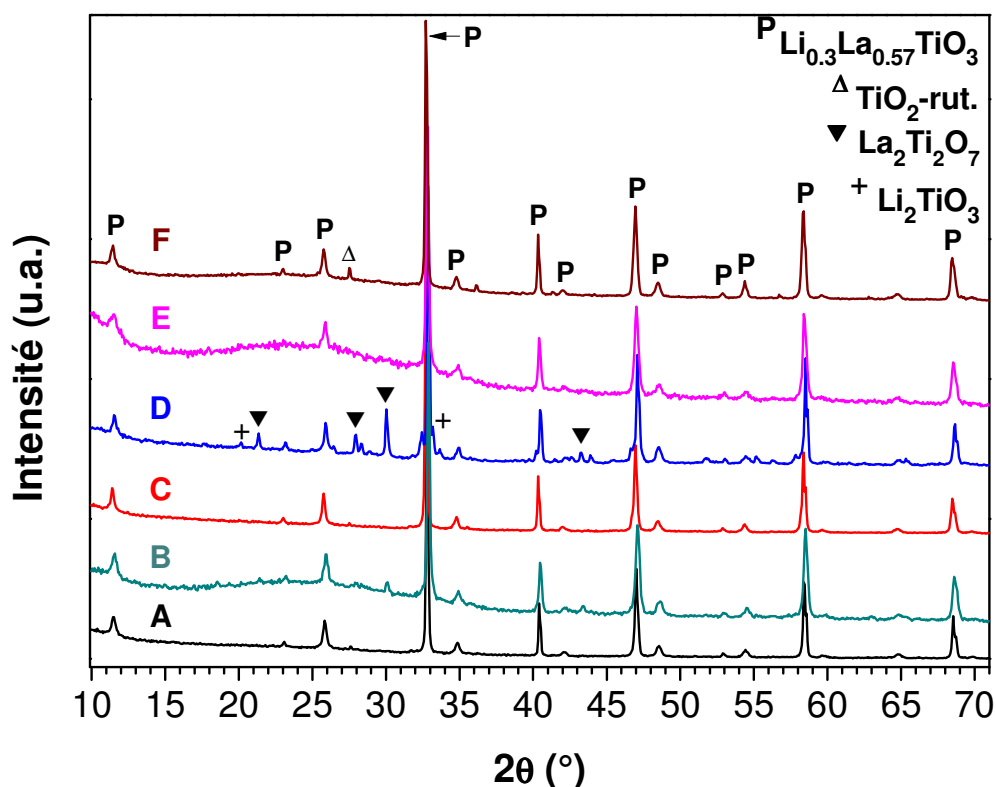


Figure III-11: Comparaison des diffractogrammes de rayons X de LLTO sol-gel traités thermiquement à 1100°C (A,C,D,F) ou 900°C (B,E).

## 2.2 Synthèse avec l'acide nitrique

En parallèle aux essais réalisés avec l'acide acétique, des synthèses utilisant l'acide nitrique pour stabiliser les alcoxydes de titane ont également été tentées dans le but de former des gels stables qui pourraient ensuite mener à la formation de monolithes denses.

Le protocole de synthèse est présenté sur la Figure III-12. Deux solutions ont été préparées — l'une contenant les ions de lithium et de lanthane, l'autre contenant le titane. Une petite quantité d'acide nitrique a été ajoutée à la première solution afin d'aider à dissoudre l'acétate de lanthane et d'obtenir une solution transparente. La seconde solution a été préparée en boîte à gants en dissolvant le n-butoxyde de titane dans de l'isopropanol et un peu d'acide nitrique.

Les deux solutions sont mélangées goutte à goutte. Le mélange final devient alors opaque et gélifie rapidement (en 5 min). Les rapports molaires entre les composants étaient, en fin de synthèse,  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3/\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}/ = 1/45/2.5/45$ . Avant le mélange des deux solutions, les taux d'acide nitrique étaient de  $\text{HNO}_3/\text{Ti} = 1$  et  $\text{HNO}_3/\text{La} = 1.5$ .

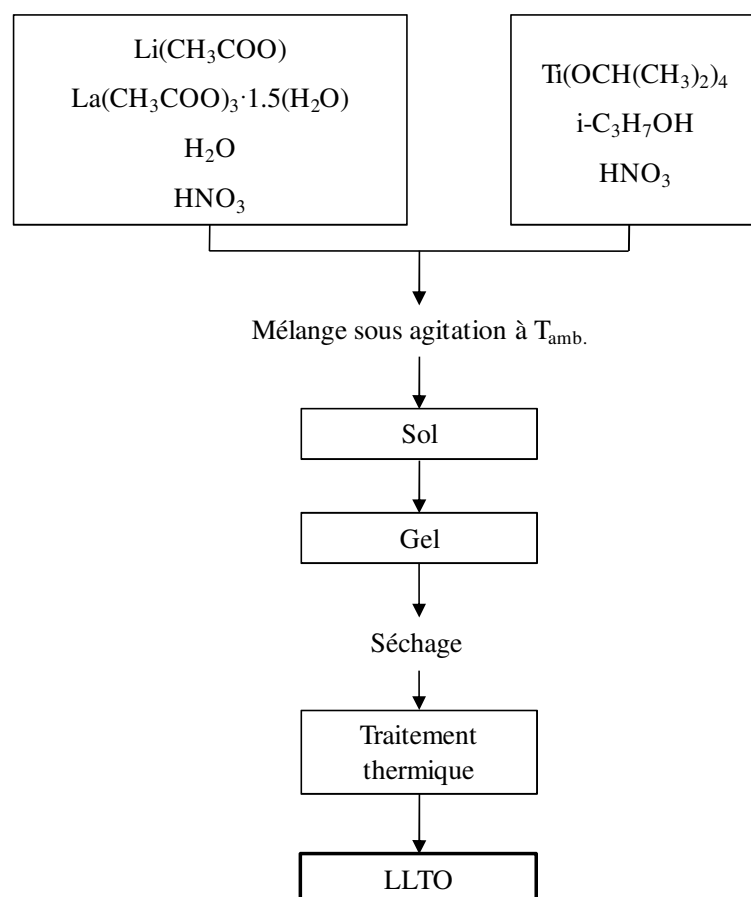


Figure III-12 : Illustration schématique de la synthèse LLTO par la méthode sol-gel.

Le gel, laissé à température ambiante pour la nuit, a ensuite été séché à 120°C pour former le précurseur. Une portion de celui-ci a été analysée par ATD-TG sous air, à 5°C.min<sup>-1</sup>, jusqu'à 1000°C avec un palier de 30 minutes avant refroidissement (Figure III-13).

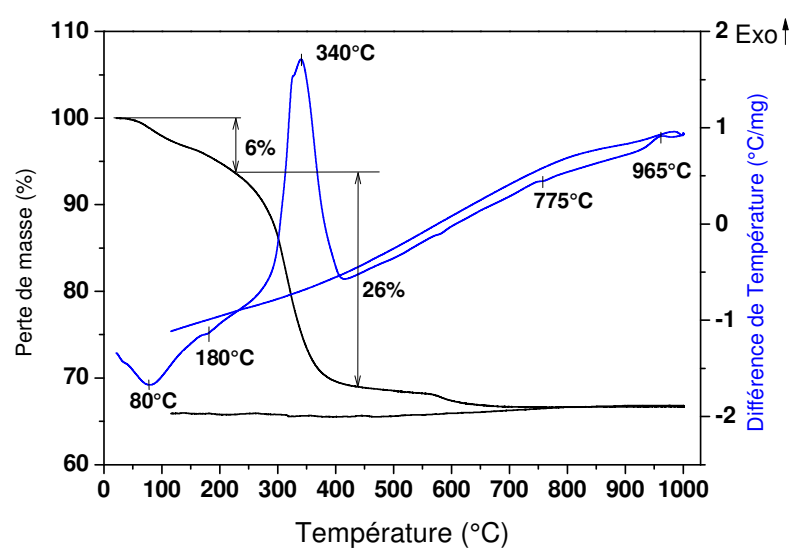


Figure III-13 : Courbes ATD-TG du précurseur de LLTO issu de la synthèse par voie sol-gel réalisée en milieu acide nitrique.

Sur la courbe ATD nous observons des pics vers 80°C, 180°C, 340°C (phénomène qui débute vers 280°C), 775°C et 965°C. Les pertes de masse observées sont de 6% entre 25 et 200°C, 26% entre 200 et 450°C puis 2% jusqu'à 700°C. Les deux premiers pics endothermiques peuvent être attribués à l'évaporation de l'eau présente dans le précurseur. Le pic exothermique à 340°C, associé à une importante perte de masse, est, quant à lui, attribué à la combustion des matières organiques tandis que nous pouvons penser que la légère inflexion à 775°C indique la cristallisation du composé. En revanche, nous n'avons pas pu expliquer le pic observé à 965°C, les expériences de thermodiffraction des rayons X réalisées ne mettant pas de transition en évidence à cette température.

Un second essai a également été réalisé en augmentant le rapport isopropanol/LLTO à 75 afin de diminuer la concentration du sol et ainsi de tenter de réduire le blanchiment du sol puis du gel pour favoriser l'homogénéité du gel. Les diffractogrammes de rayons X enregistrés pour les deux essais de synthèse, après traitement thermique à 1000°C, sont présentés en Figure III-14. Nous pouvons constater la présence des impuretés  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .

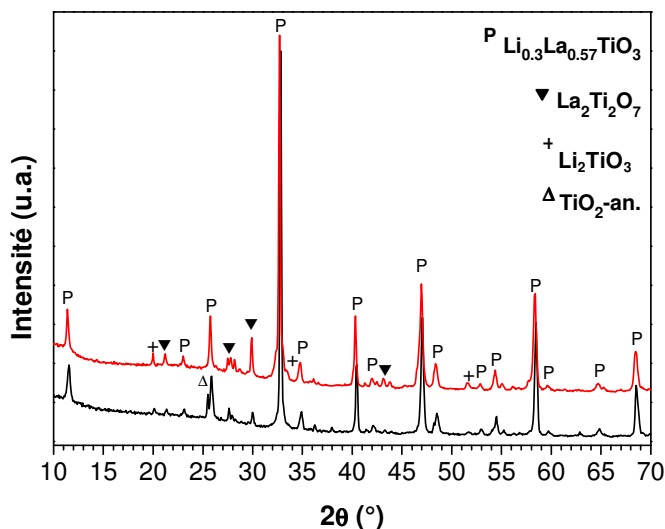


Figure III-14 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X, enregistrés à RT, sur des poudres LLTO préparées par la méthode sol-gel et traitées thermiquement à 1000°C avec les rapports isopropanol/Ti = 45 (noire), = 75 (rouge).

Les synthèses menées avec l'acide nitrique ne permettant pas d'obtenir de gel homogène et ne conduisant pas à des composés monophasés, nous n'avons pas poursuivi l'étude de cette méthode sol-gel.

## 2.3 Bilan du procédé de synthèse

Il a bien été possible de synthétiser le composé LLTO par voie sol-gel avec l'acide acétique. Nous avons pu remarquer que la nature de l'alcoxyde de titane de départ (isopropoxyde ou n-butoxyde) ne semble pas avoir d'influence sur la pureté de la phase. Par ailleurs, une étape de vieillissement préalable au séchage est favorable à la formation de poudres pures. Néanmoins, si les synthèses effectuées avec des traitements thermiques au-delà de  $900^\circ\text{C}$  permettent de former des échantillons monophasés, les tailles de grains estimées sont de l'ordre de 90 nm et donc supérieures à ce qui avait été obtenu grâce à la méthode Pechini modifiée. Malheureusement les différentes tentatives de traitements thermiques à plus basse température, dans le but de limiter la croissance des grains, n'ont pas permis de former le composé pur, et ce malgré la modification de certaines conditions de synthèse. D'autre part, il est important de noter que les deux types de synthèses utilisant l'acide acétique et l'acide nitrique n'ont pas permis de former un gel homogène stable qui aurait pu conduire à la préparation d'un monolithe.

## 3. Synthèse de LLTO par la méthode hydrothermale

Pour cette méthode, nous nous sommes inspirés des travaux de Jena<sup>8</sup> rapportant la préparation de  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  par la méthode hydrothermale.

D'après la littérature, les synthèses hydrothermales sont favorisées en milieu alcalin basique<sup>9,10</sup>. C'est pourquoi nous avons utilisé, comme solvant, une solution d'hydroxyde de lithium. Cette solution est préparée par dissolution dans 30 mL d'eau de  $n = 0.005$  mol de  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Merck, 98%). On y ajoute le nitrate de lanthane,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka-Garantie, >99%) puis le n-butoxyde de titane, prélevés dans des proportions stœchiométriques. Le mélange est ensuite versé dans le corps en Téflon, rempli aux 2/3, d'un autoclave, et mis sous agitation pendant 30 minutes avant d'être placé dans un four porté à  $200^\circ\text{C}$  pendant 96h. Le produit obtenu est finalement séché à  $80^\circ\text{C}$ . L'analyse par diffraction des rayons X du précurseur a montré que la phase LLTO n'a pas été synthétisée directement après le processus hydrothermal. Les phases présentes sont majoritairement  $\text{TiO}_2$  sous forme d'anatase,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{LaNO}_3(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

L'étude ATD-TG du précurseur (Figure III-15), effectuée sous air jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ , avec une vitesse de chauffage de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , a montré d'abord un phénomène endothermique à  $81^\circ\text{C}$  lié à une perte de masse de 6% qui peut être due à l'élimination d'eau, puis des pics exothermiques aux températures 263, 316,  $414^\circ\text{C}$  liés à une perte de masse de 23% qui peut être attribuée à la combustion des espèces organiques. La présence de ces différents phénomènes peut

être expliquée par des réactions successives et la formation de nouvelles compositions intermédiaires. Nous remarquons également un léger effet exothermique vers  $720^\circ\text{C}$  qui pourrait correspondre à la cristallisation de LLTO.

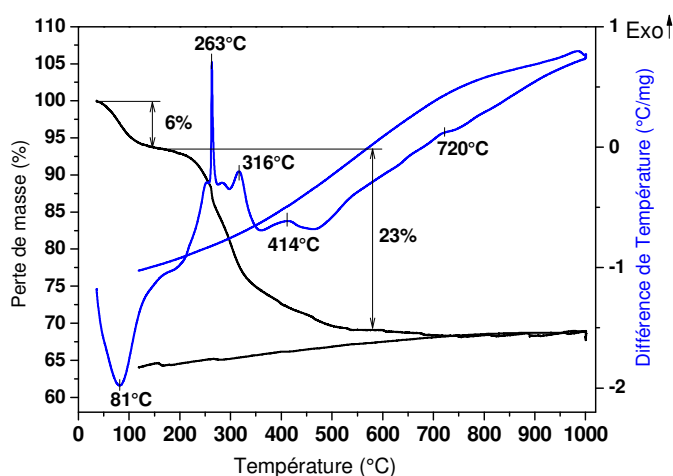


Figure III-15 : Courbes ATD-TG enregistrées pour le précurseur de LLTO obtenu par la méthode hydrothermale.

La caractérisation par diffraction des rayons X de l'échantillon après ATD montre la présence de LLTO et des impuretés  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ -rutile (Figure III-16).

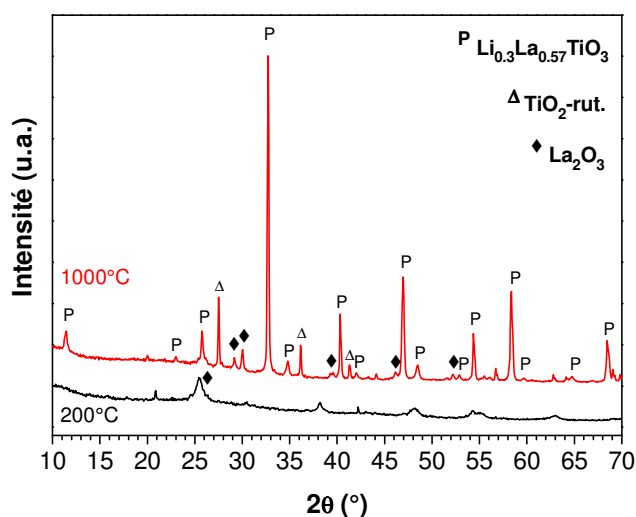


Figure III-16 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X, enregistrés à RT sur les échantillons obtenus directement après le traitement hydrothermal et après l'analyse ATD-TG jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ .

### 3.1 Effet d'un excès de lithium

L'identification des impuretés  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ -rutile suggère qu'il s'est produit une perte de lithium au cours de la synthèse. Ainsi, afin d'éviter la formation de ces impuretés, nous avons

testé l'ajout de lithium en excès, soit initialement dans la solution (méthode A), soit en mélangeant le réactif  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  avec le précurseur obtenu après le chauffage hydrothermal (méthode B).

### 3.1.1 Ajout d'un excès de lithium dans la solution initiale (méthode A)

La quantité ajoutée de  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  a été multipliée par 2. Le résultat après le chauffage à  $1000^\circ\text{C}$  montre cette fois, la présence des impuretés  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  et  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Figure III-17).

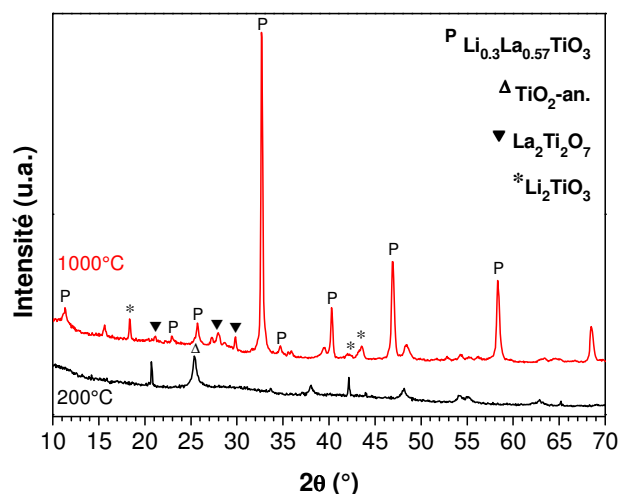


Figure III-17 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X, enregistrés à RT, sur les échantillons obtenus avec un excès de lithium ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), directement après le chauffage hydrothermal et après le traitement thermique à  $1000^\circ\text{C}$ .

### 3.1.2 Ajout d'excès de lithium après l'étape hydrothermale (méthode B)

La procédure de synthèse hydrothermale est identique au premier essai. Une quantité de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  telle que la quantité totale de lithium utilisée au cours de la synthèse correspond au double des proportions stœchiométriques est ajoutée au précurseur avant traitement thermique. Le résultat de l'analyse ATD-TG est proche de celui observé pour le premier essai (Figure III-18).



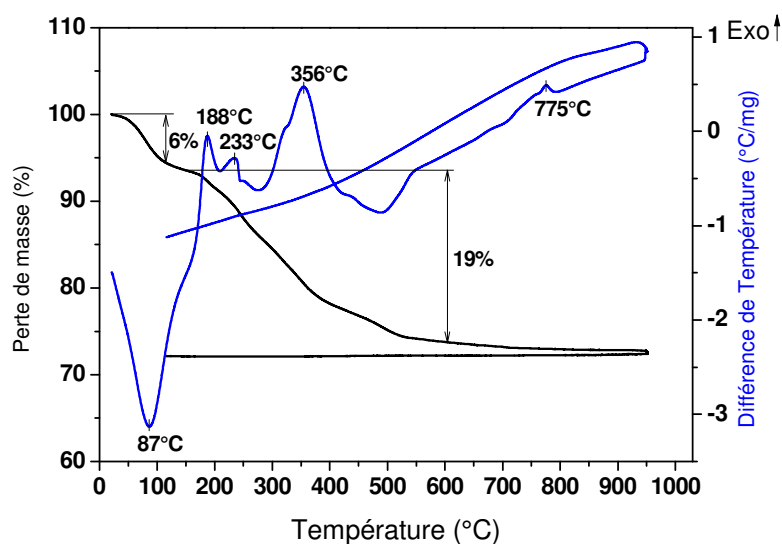


Figure III-18 : Courbes ATD-TG enregistrées pour le précurseur de LLTO obtenu par la méthode hydrothermale avec ajout de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  après chauffage.

Afin de comprendre les différents phénomènes qui mènent à la formation de LLTO et des impuretés, l'évolution du mélange précurseur avec la température a été suivie par thermodiffraction des rayons X entre 25 et 1000°C (Figure III-19).

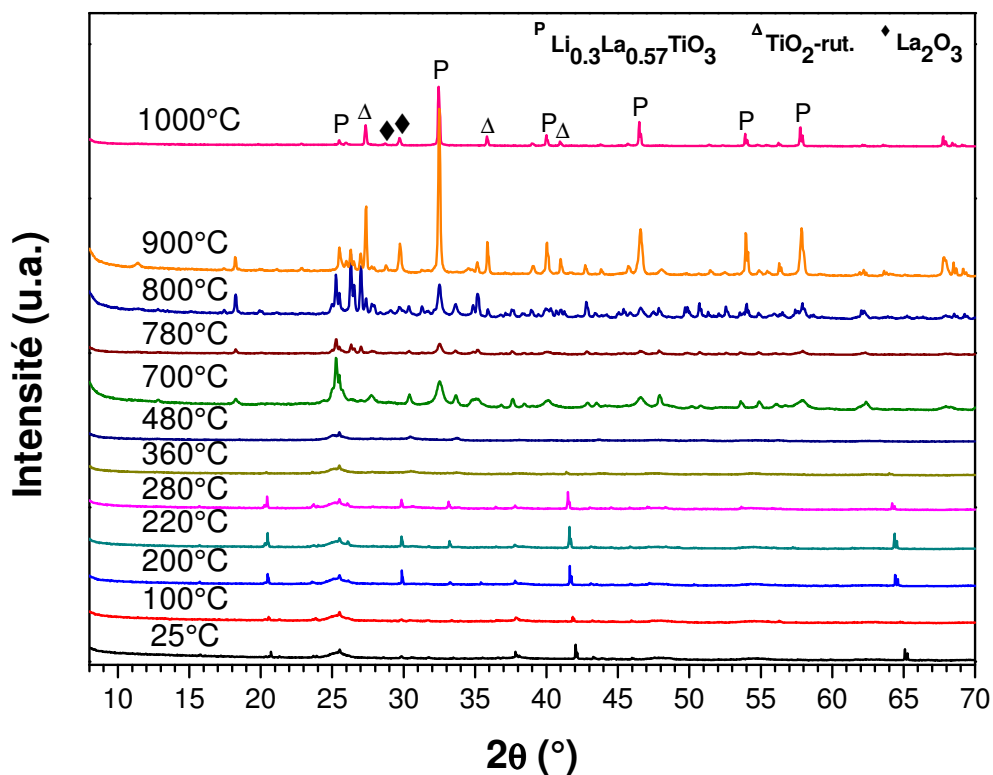


Figure III-19 : Thermodiffractogrammes des rayons X enregistrés sur le mélange précurseur de LLTO obtenu après chauffage hydrothermal, avec excès de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Cette analyse a permis de remarquer que les impuretés, qui avaient été identifiées après des traitements thermiques à haute température, commencent à apparaître autour de 400°C et ne réagissent entre elles qu'au-delà de 800°C pour former ensuite le composé LLTO (P), des impuretés restant présentes à 1000°C.

Cela indique que, même si l'optimisation de la synthèse permettait d'obtenir un échantillon monophasé, les températures élevées mises en jeu par cette méthode empêcheraient l'obtention de poudres nanométriques.

### **3.2 Bilan du procédé de synthèse**

Aucune des synthèses que nous avons mises en œuvre par ce procédé n'a permis d'obtenir le composé désiré pur. De plus, contrairement à ce que nous pouvions attendre, la voie hydrothermale nécessite des traitements thermiques à température élevée pour former la phase LLTO pure. Cette condition n'est pas compatible avec l'obtention de poudres nanométriques. C'est pourquoi cette voie de synthèse a rapidement été écartée.

## **4. Synthèse de LLTO par la méthode solvothermale**

Ce procédé de synthèse a été élaboré avec l'aide d'Houssem Sellemi, qui a développé ce type de technique, au laboratoire, pour la préparation de composés de la famille LAMOX<sup>11</sup>. Cette voie de synthèse est également appelée « méthode polyols » car le solvant est, cette fois, l'éthylène glycol. Les réactifs, l'isopropoxyde de titane et les acétates de lithium et de lanthane, sont pris en proportions stoechiométriques et sont mélangés au solvant dans un tube de Téflon. Celui-ci est ensuite placé sous agitation dans un four micro-onde à 180°C pendant 1h. La température a été choisie en tenant compte de la température d'ébullition de l'éthylène glycol qui est de 197°C. Après l'étape de chauffage, la solution est soumise aux ultrasons durant 5 minutes afin de bien disperser les particules présentes dans le mélange. La suspension est alors centrifugée afin de séparer le précipité qui est ensuite lavé à l'éthanol puis centrifugé de nouveau. L'analyse par diffraction des rayons X du précurseur, obtenu après le séchage du précipité 48h à 60°C, montre que celui-ci est totalement amorphe. Un traitement thermique directement à 900°C pendant 2h conduit à la formation du composé  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Figure III-20).

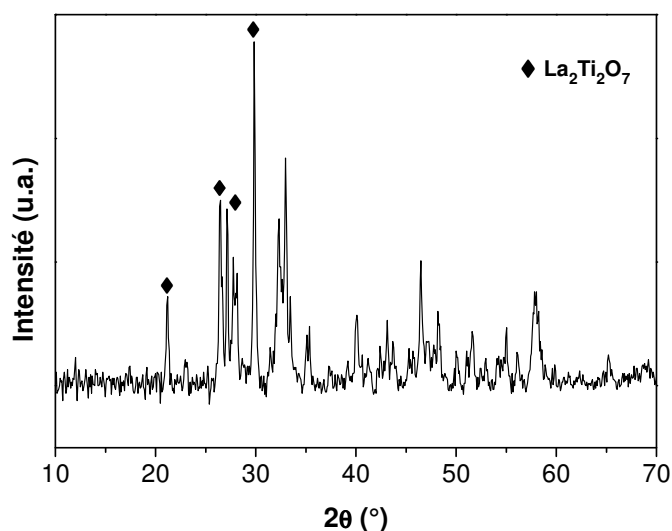


Figure III-20 : Diffractogramme de rayons X du composé préparé par la méthode solvothermale et traité thermiquement à 900°C 2h.

Ce résultat laisse penser que la majorité du lithium a été éliminée pendant les étapes de centrifugation et les lavages à l'éthanol. C'est pourquoi nous avons tenté d'ajouter un excès de lithium en début de synthèse et d'effectuer les lavages à l'acétone afin de limiter le plus possible la perte de lithium. Cependant, quelle que soit la quantité de lithium ajoutée (jusqu'à 30 fois la quantité initiale), les synthèses mènent toujours à la formation des phases  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ou  $\text{LaTiO}_3$  (Figure III-21).

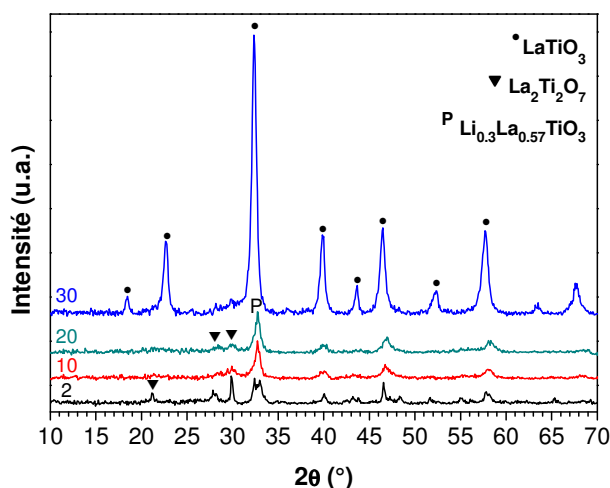


Figure III-21 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X, enregistrés à RT, de la poudre synthétisée par voie solvothermale avec différents excès en Li, après un traitement thermique à 700°C.

## 4.1 Bilan du procédé de synthèse

Le procédé de synthèse par voie solvothermale et chauffage micro-onde n'a pas permis de former le composé LLTO. Il semblerait que la centrifugation du solvant et les lavages successifs du précipité provoquent l'élimination de la majorité du lithium. Pour éviter cette perte, nous pourrions envisager d'éliminer le solvant par combustion, cependant, ce procédé se rapprocherait de ce qui a été réalisé avec la méthode Pechini modifiée pour laquelle nous avons rencontré des problèmes de reproductibilité liés justement à l'étape de combustion. Les premiers résultats n'étant donc pas encourageants, nous avons décidé d'écarter également cette voie de synthèse.

## 5. Synthèse LLTO par microémulsion inverse

Ce procédé de synthèse a été établi lors d'un stage à L'Institut Vernadskii de Kiev au sein duquel les chercheurs travaillaient, en parallèle, à la préparation de la phase  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Trois protocoles différents ont été testés, ils sont décrits plus précisément ci-après.

Les réactifs de départ contenant les cations métalliques de LLTO sont le diisopropoxyde bis(acétylacétonate) de titane,  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$  (Alfa Aesar, 75% -  $W_{\text{Ti}} = 13.14\%$ ) et des solutions de nitrates de lithium  $\text{LiNO}_3$  et de lanthane  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ . Afin de connaître leurs concentrations exactes, ces deux dernières ont été dosées par spectrophotométrie de flamme pour la solution de lithium ( $C_{\text{Li}} = 4.4 \text{ g.L}^{-1}$ ) et par complexométrie pour la solution de lanthane ( $C_{\text{La}} = 169.46 \text{ g.L}^{-1}$ ).

### 5.1 Synthèse de $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ par microémulsion inverse - procédé N°1

Pour cette synthèse, le tensioactif et le co-tensioactif utilisés sont respectivement le Triton X-100 (Alfa Aesar,  $\geq 99\%$ ) et le butanol  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  (Acros Organics, 99%), la phase organique est composée de cyclohexane  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (Alfa Aesar, 99%) tandis que l'agent de précipitation est une solution d'ammoniaque à 25%. Les rapports massiques entre les différents composants sont tels que : phase aqueuse 15 % / Triton X-100 22% /  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  52% /  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  11%. Le procédé de synthèse est présenté sur la Figure III-22. Il consiste à préparer séparément deux microémulsions, l'une contenant les cations de la phase, la seconde contenant l'agent de précipitation. Après stabilisation, ces deux solutions transparentes sont mélangées progressivement puis la phase organique est éliminée par distillation. Le précipité obtenu est ensuite séché à  $350^\circ\text{C}$  pour former un précurseur qui est finalement traité thermiquement afin d'obtenir le composé LLTO.

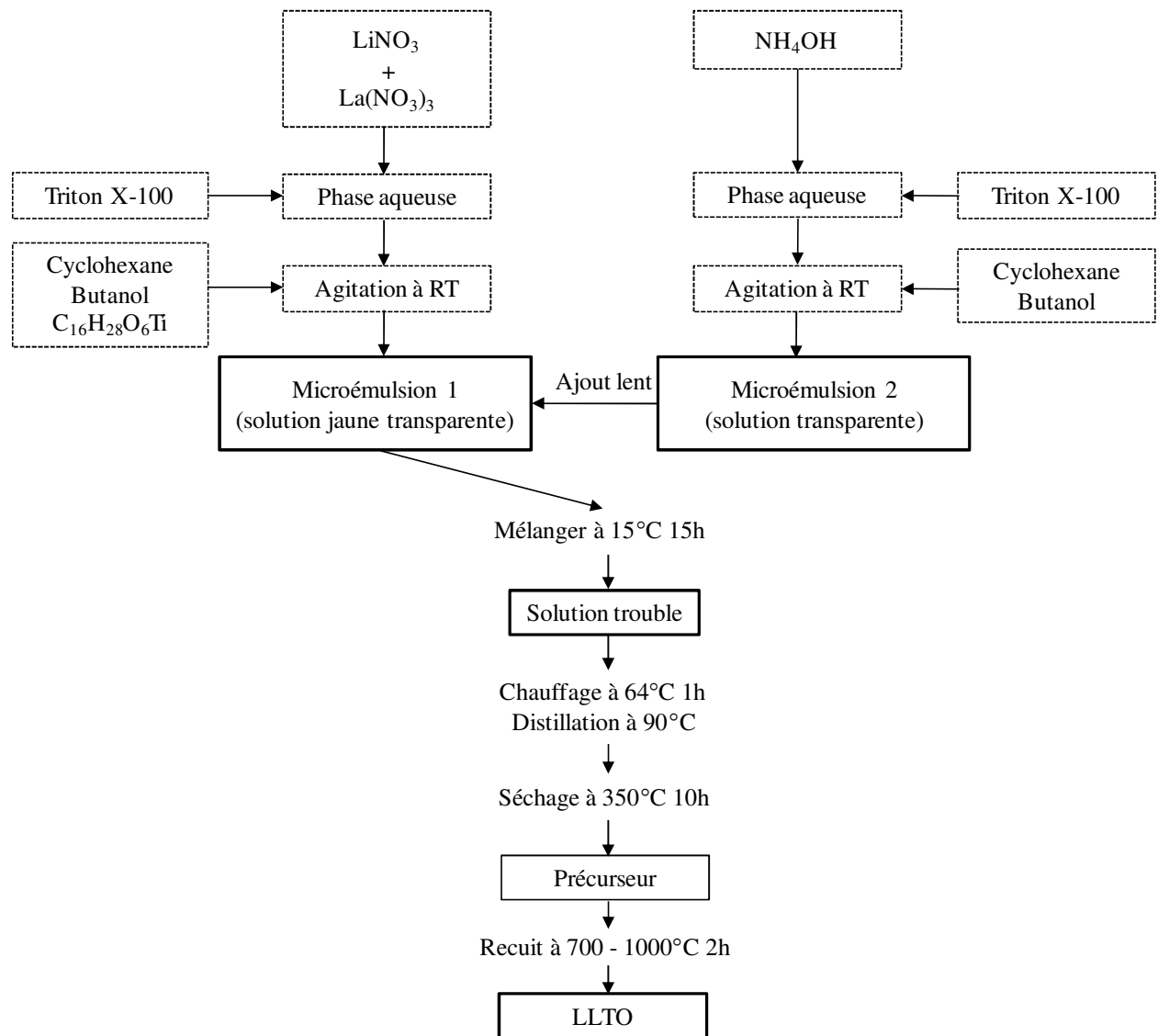


Figure III-22 : Illustration schématique de la synthèse de LLTO par microémulsion inverse (protocole N°1).

La Figure III-23 présente les diffractogrammes de rayons X enregistrés sur le précurseur et les poudres LLTO obtenus après les étapes de traitement thermique à 350°C, 700°C et 1000°C. On constate que la phase LLTO commence à cristalliser à 700°C tandis que les impuretés  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  et  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sont mises en évidence à 1000°C.

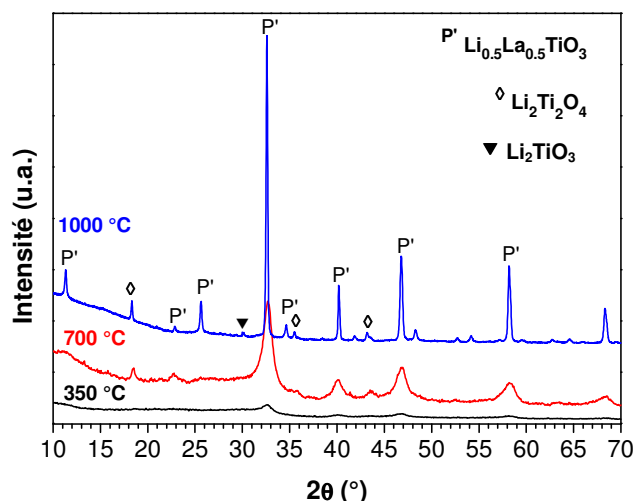


Figure III-23 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X, enregistrés à RT, sur le précurseur et les poudres LLTO formées après des traitements thermiques à 700 et 1000°C.

Des images ont été réalisées par microscopie électronique en transmission (Fig. III-24) sur les précurseurs formés à 350°C (à gauche) puis sur les poudres obtenues après un traitement thermique à 700°C (à droite). Elles montrent que le précurseur est majoritairement amorphe et présente des tailles de grains de moins de 50 nm. La poudre chauffée à 700°C est, quant à elle, assez bien cristallisée, malgré la présence d'une faible quantité de phase amorphe en bord de grains, et présente une distribution homogène en taille de grains, de l'ordre de 20 nm.

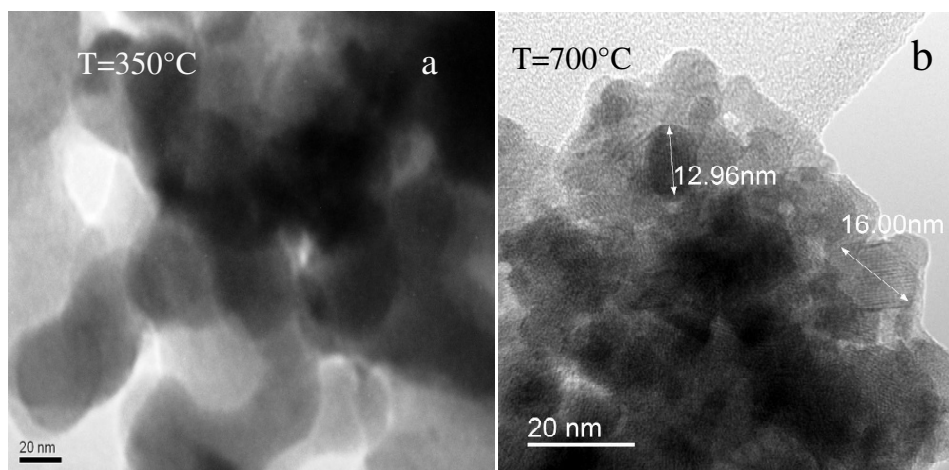


Figure III-24 : Image MET de LLTO a) du précurseur formé à 350°C et b) de la poudre obtenue après un traitement thermique à 700°C.

## 5.2 Synthèse de $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ avec ajout de lithium après précipitation (N°2)

On reprend le protocole de la première synthèse (Figure III-25) sauf que, cette fois, on isole le précipité par centrifugation. Comme nous avons pu le constater avec les autres voies de synthèse, cette étape peut être à l'origine d'une perte de lithium. C'est pourquoi nous avons choisi d'ajouter le nitrate de lithium seulement après les étapes de précipitation et de centrifugation.

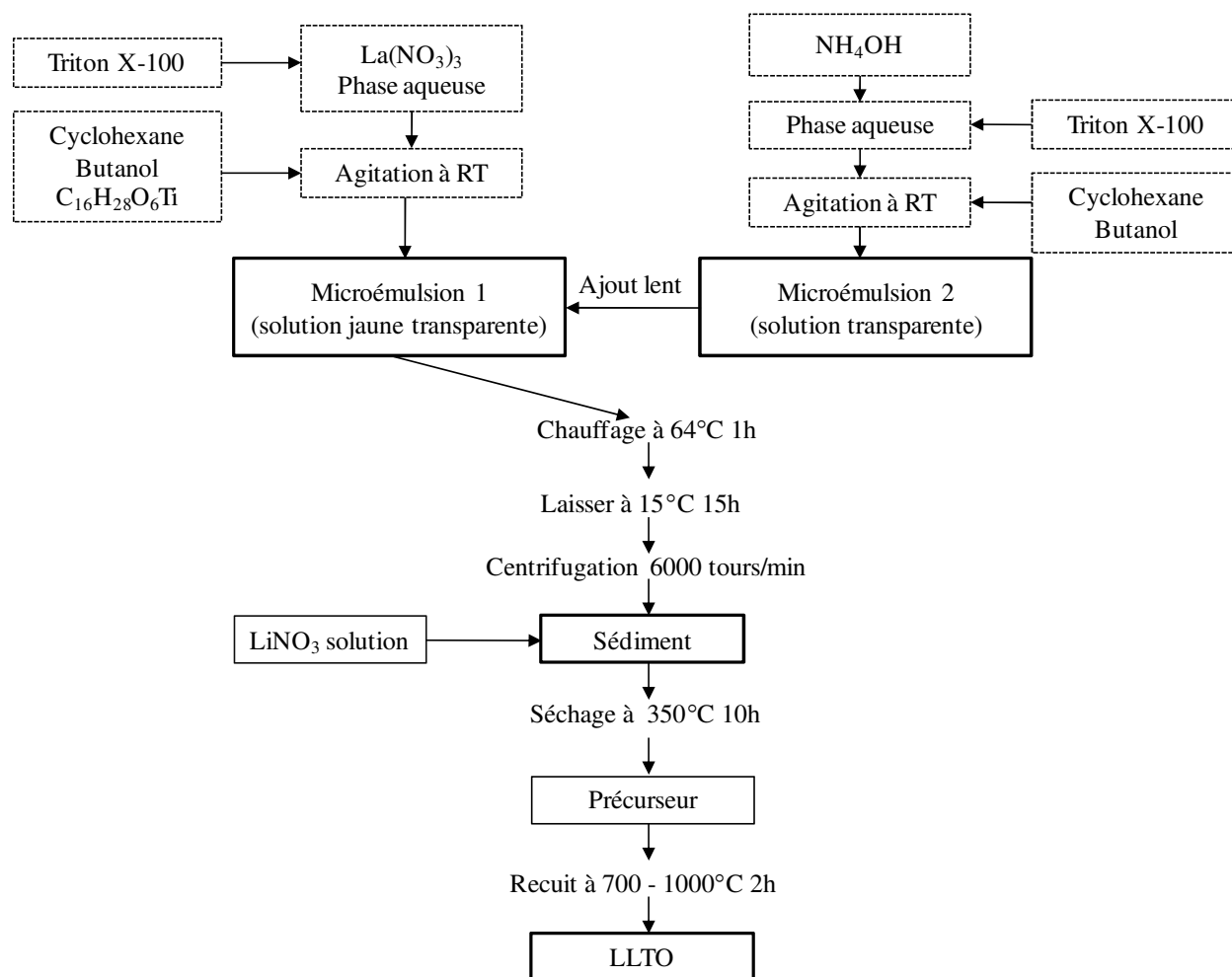


Figure III-25 : Illustration schématique de la synthèse de LLTO par la méthode microémulsion inverse (N°2).

Les précurseurs formés sont traités thermiquement directement à  $1000^\circ\text{C}$  afin de vérifier rapidement la pureté du composé obtenu. Le diffractogramme de rayons X présenté en Figure III-27 montre la présence d'une impureté contenant du lithium  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  en faible quantité. Il semble donc que l'ajout du nitrate de lithium après le procédé de microémulsion ne favorise pas la réaction de celui-ci avec les précurseurs formés par précipitation.

### 5.3 Synthèse de $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ avec précipitations séparées grâce à l'ammoniaque et l'hydroxyde de lithium (N°3).

Dans ce protocole, on propose d'utiliser une solution de  $\text{LiOH}$  en tant que source de lithium. Cette solution alcaline peut aussi jouer le rôle de précipitant. On prépare donc séparément trois microémulsions contenant chacune un des cations métalliques de LLTO. Une quatrième microémulsion contenant de l'ammoniaque joue toujours le rôle de précipitant, les quatre solutions étant mélangées deux à deux. Le schéma détaillé de ce protocole est présenté en Figure III-26.

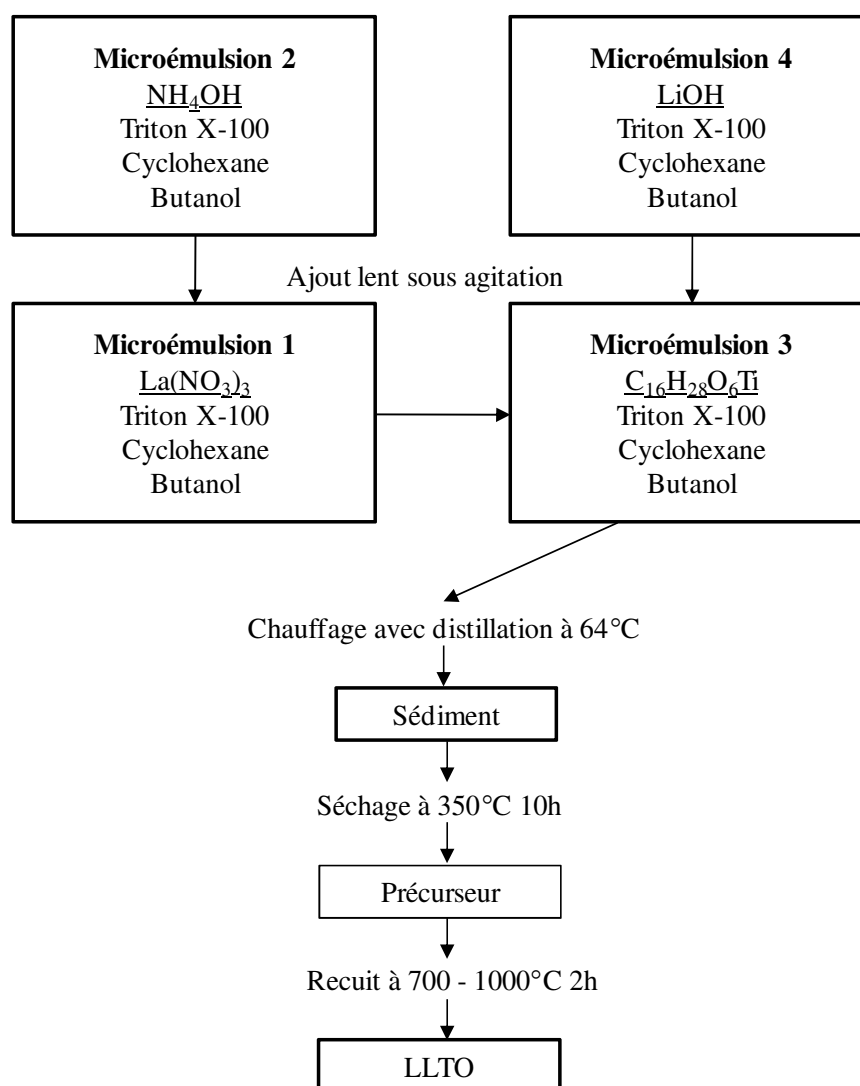


Figure III-26 : Illustration schématique de la synthèse de LLTO par la méthode microémulsion inverse (N°3).

Le diffractogramme de rayons X enregistré sur le composé traité thermiquement directement à  $1000^{\circ}\text{C}$  est présenté en Figure III-27. Si le composé LLTO a effectivement été formé, la présence d'impuretés en quantités assez importantes, notamment  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$



est également observée. Le fait d'utiliser la source de lithium en tant qu'agent précipitant ne semble pas favoriser l'homogénéité du précipité final. Cela peut être dû au fait que la quantité d'hydroxyde de lithium, utilisée en respectant les proportions stœchiométriques du composé LLTO, n'est pas suffisante pour provoquer la précipitation de l'ensemble des précurseurs. La microémulsion d'ammoniaque permet de compenser ce manque mais on peut penser que les précipitations ne sont pas simultanées ce qui provoque des inhomogénéités de composition.

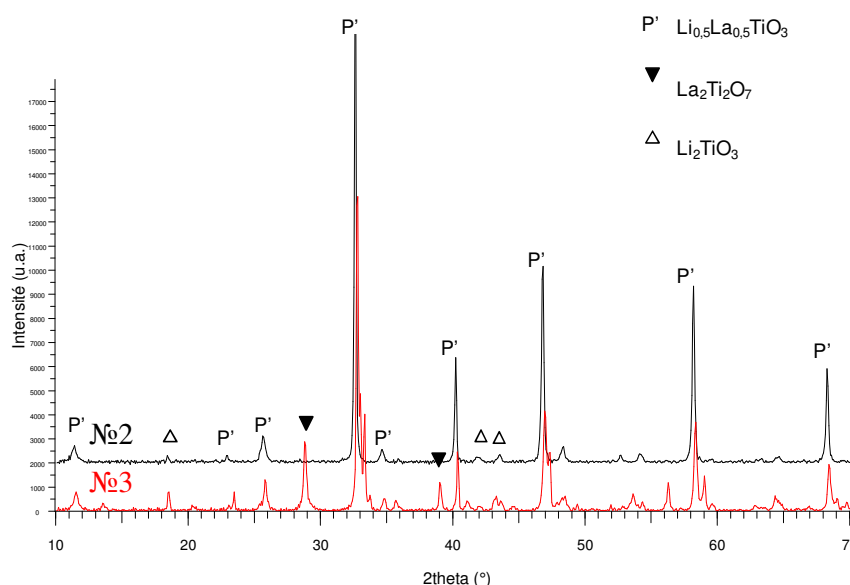


Figure III-27 : Comparaison de diffractogrammes de rayons X, enregistrés à RT, des précurseurs obtenus grâce aux protocoles 2 et 3 puis traités thermiquement à 1000°C.

## 5.4 Synthèse de $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$

Suite aux différents tests réalisés sur le composé  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ , nous avons essayé de synthétiser le composé  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ . Nous avons retenu le protocole N°1 qui est simple de mise en œuvre et qui permet de former des poudres nanométriques. Les proportions de départ ont été adaptées à la formulation  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ . Les différentes étapes du procédé ont été étudiées.

### 5.4.1 Diffusion dynamique de la lumière

Dans un premier temps, nous avons mesuré la taille des gouttelettes d'eau dans la microémulsion par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Les microémulsions contenant les sels de métaux, l'agent de précipitation et le mélange des deux ont été analysées (Figure III-28).

Ce graphique montre que la taille moyenne des gouttes d'eau dans la microémulsion de sels métalliques est de l'ordre 60 nm tandis que dans la microémulsion d'ammoniaque, elle est d'environ 10 nm. La taille assez importante des gouttelettes présentes dans la première microémulsion peut être provoquée par l'acétylacétionate dont on ne sait pas exactement s'il se

place dans la phase aqueuse ou organique. La taille de gouttelettes de phase aqueuse dans la microémulsion finale, avant précipitation, est de 30 nm. Cela montre bien que les réactions ont lieu dans des « nanoréacteurs ».

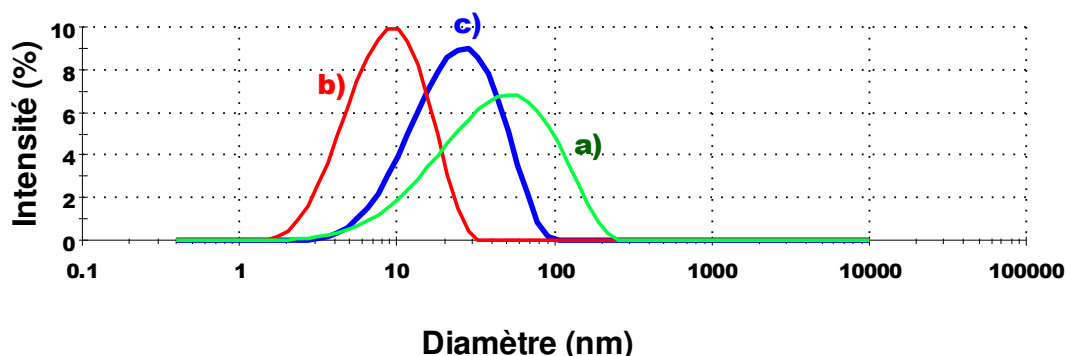


Figure III-28 : Distribution de taille des microémulsions contenant a) les sels de métaux ; b) l'ammoniaque et de c) la microémulsion finale.

#### 5.4.2 Analyse thermique

Le précurseur obtenu après le traitement à 350°C pendant 10h a été analysé par ATD-TG jusqu'à 1000°C, sous air, avec une vitesse de chauffage de 5°C.min<sup>-1</sup> (Figure III-29).

Cette analyse montre une première perte de masse de 3% due à l'évaporation de l'eau encore présente dans le précurseur. La seconde perte de 13% est associée à un pic exothermique qui est attribué à la combustion de la partie organique. L'inflexion observée à 735°C est identique à celles qui ont été mises en évidence dans l'ensemble des analyses ATD-TG réalisées pour des précurseurs du composé LLTO. Elle peut correspondre au début de cristallisation de la phase LLTO.

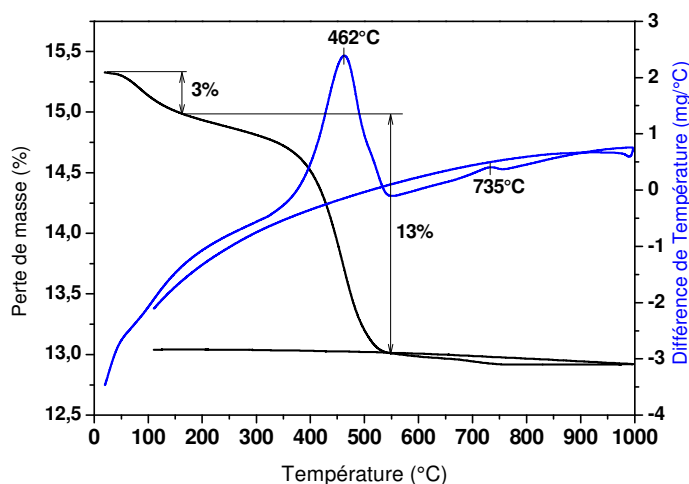


Figure III-29 : Courbes d'analyse ATD-TG du précurseur de  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  synthétisé par microémulsion.

### 5.4.3 Diffraction des rayons X

Le précurseur a également été étudié par thermodiffraction des rayons X (Figure III-30). Jusqu'à 600°C, la poudre reste amorphe, les pics à 25 et 35° provenant du porte-échantillon en alumine. Dès 610°C, la cristallisation commence et à 650°C nous pouvons déjà observer tous les pics les plus intenses de LLTO. A 800°C, la cristallisation semble complète. Aucun phénomène particulier n'est mis en évidence entre 730 et 750°C (Figure III-31) contrairement à ce qu'on aurait pu attendre d'après l'analyse thermique. Ce décalage entre les températures correspondant à la cristallisation du composé peut cependant s'expliquer par le fait que l'analyse thermique est réalisée en mode dynamique (vitesse de chauffage constante) tandis qu'en thermodiffraction des rayons X, l'échantillon est chauffé par paliers avec des délais assez longs.

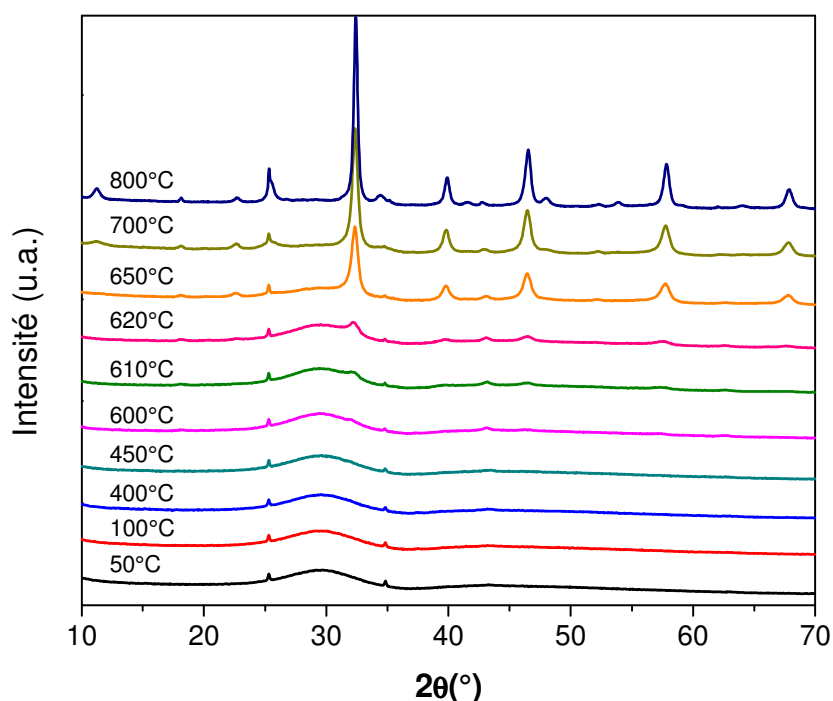


Figure III-30 : Thermodiffractogrammes de rayons X enregistrés sur le précurseur de LLTO synthétisé par microémulsion.

Le taux d'amorphe dans l'échantillon traité thermiquement à 700°C 2h a également été déterminé par diffraction des rayons X grâce à la méthode de l'étalon interne. L'affinement Rietveld du diagramme donne un taux de l'ordre de 10%. Enfin, la taille approximative des grains, calculée grâce à l'équation de Sherrer, est de l'ordre de 16 nm.

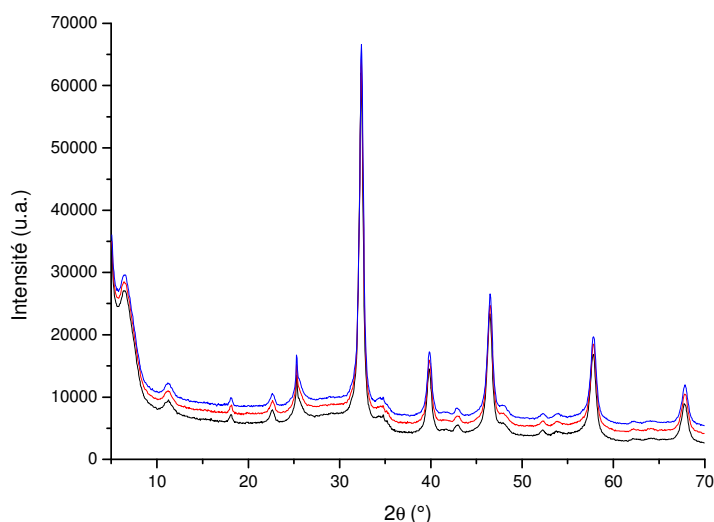


Figure III-31 : Comparaison des diffractogrammes enregistrés à 730°C (noire) ; 740°C (rouge) ; 750°C (bleu).

#### 5.4.4 Spectroscopie infrarouge

La Figure III-32 rassemble les spectres IR enregistrés à différentes étapes de la synthèse par microémulsion inverse : a) sur la microémulsion finale obtenue après l'ajout d'agent précipitant ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) et le traitement thermique à 64°C, avant le séchage à 350°C ; b) sur le précurseur traité thermiquement à 350°C ; c) sur la poudre finale traitée thermiquement à 700°C.

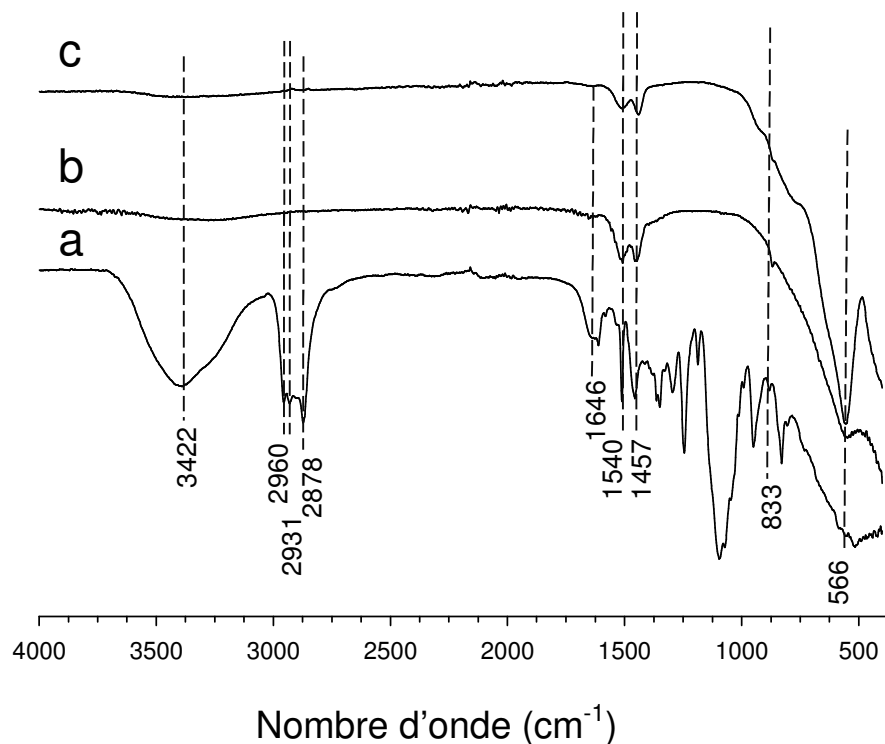


Figure III-32 : Spectres FTIR de  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  obtenu par microémulsion a) précipité; b) précurseur traité thermiquement à 350°C; c) poudre finale traitée thermiquement à 700°C.

Les bandes larges à  $3422\text{ cm}^{-1}$  et à  $1646\text{ cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations des groupes hydroxyles (O–H). Les bandes de transmission à  $2960$ ,  $2931$  et  $2878\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de liaisons C–H des composés organiques. Les bandes à  $833$ ,  $1457$  et  $1540\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux carbonates. L'intensité de ces bandes diminue lorsque les poudres sont chauffées puis traitées thermiquement, ce qui prouve l'élimination de la matière organique (Figure III-32b). La bande autour de  $566\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à la vibration de Ti–O–Ti. Finalement nous pouvons noter qu'il n'y a pas de différence entre le spectre de LLTO obtenu par microémulsion et celui de LLTO obtenu par la méthode Pechini modifiée, décrit dans la thèse de A. Boulant<sup>12</sup>.

### 5.4.5 Bilan du procédé de synthèse

La microémulsion est un procédé de synthèse original qui a permis de préparer des composés monophasés et nanostructurés avec une bonne reproductibilité. Il est cependant important de bien choisir les réactifs de départ. Ceux-ci doivent former des microémulsions stables qui doivent ensuite précipiter simultanément avec l'ajout d'un agent de précipitation. Nous avons, par exemple, essayé d'impliquer d'autres alcoxydes de titane moins coûteux tels que l'isopropoxyde et le n-butoxyde de titane. Malheureusement, ces sources de titane s'hydrolysent immédiatement et ne permettent pas d'obtenir directement de microémulsion.

## 6. Comparaison des poudres nanométriques et micrométriques

Afin de comparer certaines propriétés des poudres synthétisées par chimie douce, notamment par la méthode Pechini modifiée et la microémulsion inverse, avec celles des poudres micrométriques, nous avons réalisé la synthèse de ces dernières par voie solide classique à partir de carbonate de lithium et d'oxydes de lanthane et de titane broyés en proportions stœchiométriques et ensuite traités thermiquement à  $800^\circ\text{C}$  pendant 4h puis à  $1150^\circ\text{C}$  pendant 12h. Les tailles des grains ainsi obtenues sont d'environ 15-20 nm pour les poudres synthétisées par chimie douce et de quelques centaines de nanomètres à  $1\mu\text{m}$  pour les poudres préparées par voie solide.

### 6.1 Etude par spectroscopie Raman

Les spectres Raman ont été mesurés à l'Institut des Sciences des Matériaux d'Aragon à Saragosse (CSIC ICMA) sous la direction de Pr. Maria Luisa Sanjuan et de Dr. Alodia Orera.

La Figure III-33 présente les spectres Raman enregistrés pour les poudres LLTO issues de différentes voies de synthèse. On retrouve les bandes liées à la structure tétragonale de LLTO (indiquées par un T)<sup>13</sup>. Dans cette symétrie, seules les vibrations liées au titane et aux oxygènes sont actives. Ces bandes sont identifiables sur les trois spectres enregistrés. Cependant, l'élargissement des bandes observées dans le cas des poudres synthétisées par microémulsion peut indiquer l'augmentation d'un désordre cationique. Par ailleurs, il est important de noter sur ce dernier spectre, la présence de bandes supplémentaires aux environs de  $400\text{ cm}^{-1}$  et de  $650\text{ cm}^{-1}$ . Il est néanmoins difficile d'attribuer ces bandes à l'apparition de nouveaux modes de vibration au sein de la structure de LLTO ou à la présence d'impuretés. En effet, la spectroscopie Raman est une méthode d'analyse locale qui est plus sensible que la diffraction des rayons X. Elle peut ainsi mettre en évidence des impuretés invisibles sur les diffractogrammes. L'interprétation de ces spectres nécessitera donc une étude plus approfondie de la structure des phases à l'aide de la RMN du solide du  $^7\text{Li}$  par exemple.

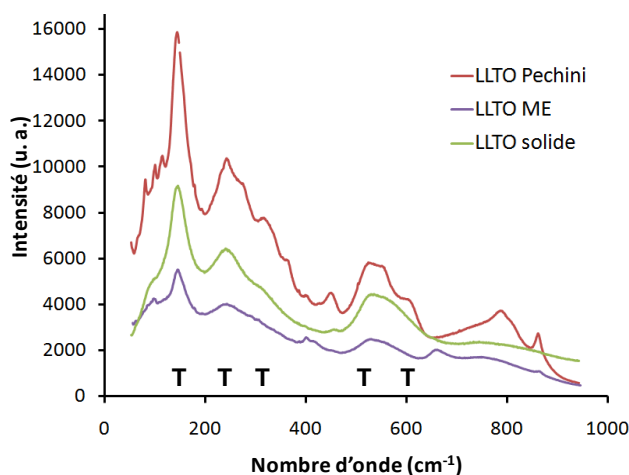


Figure III-33 : Spectres Raman de  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  synthétisé par voie solide ( $1150^\circ\text{C}$ ), par la méthode Pechini et par microémulsion inverse ( $700^\circ\text{C}$ ).

## 6.2 Réaction d'échange $\text{Li}^+/\text{H}^+$ dans l'eau

L'échange topotactique  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  a déjà été mis en évidence et étudié par Bhuvanesh<sup>14</sup>, Pham<sup>12</sup> puis Boulant<sup>15</sup> pour des échantillons de LLTO synthétisés par voie solide et par la méthode Pechini modifiée. Notamment, il a été mis en évidence que cet échange a lieu aussi bien en milieu acide que dans l'eau pure ou même dans l'air. D'autre part, des premières études réalisées sur des poudres nanostructurées obtenues par la méthode Pechini modifiée ont suggéré que leur réactivité vis-à-vis de l'air humide était exacerbée, ce phénomène étant lié à l'augmentation de la surface spécifique des grains de poudre<sup>12</sup>. Cependant, les analyses qui ont été effectuées, par spectroscopie infrarouge et RMN du solide, ne sont pas quantitatives. C'est

pourquoi nous avons souhaité comparer le comportement des poudres micrométriques et nanométriques vis-à-vis de l'eau en quantifiant les taux d'échange.

### 6.2.1 Protocole d'échange, évolution du pH, dosage du lithium

Selon le protocole qui avait été établi par Nghi Quoc Pham, une masse précise (50 mg) de chaque type de poudre a été dispersée dans l'eau pure (20 mL) dont le pH de départ était 5.8. Dans un premier temps, les processus d'échange ont été suivis par mesure du pH des solutions (Figure III-34).

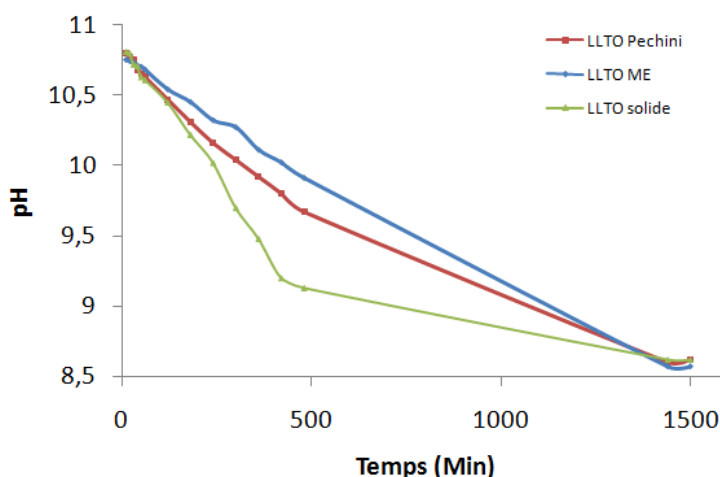
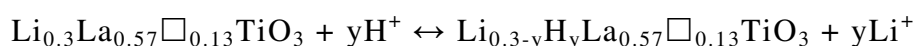


Figure III-34 : Evolution du pH lors des échanges, dans l'eau, des poudres LLTO synthétisées par la méthode Pechini modifiée, par microémulsion inverse (ME) et par voie solide.

On observe, presque instantanément, une brusque augmentation du pH de la solution après l'ajout des poudres. Ce phénomène est synonyme d'une disparition d'espèces  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la solution et laisse donc penser qu'il y a bien réaction d'échange avec les ions  $\text{Li}^+$  contenus dans le composé LLTO. Le pH diminue ensuite progressivement, tout en restant basique, jusqu'à stabilisation de la solution. La pente de la courbe est la plus importante pour LLTO préparé par voie solide. Cependant, il n'a pas été observé de différence significative entre les expériences réalisées à partir des poudres LLTO synthétisées par voie solide ou chimie douce.

Après 25 heures, les solutions d'échange et les suspensions sont séparées par centrifugation et filtration. Les filtrats et les eaux de rinçage sont réunis dans des fioles jaugées de 100 mL. Les quantités de lithium contenues dans chaque solution d'échange ont été dosées par spectrophotométrie de flamme afin de déterminer le taux d'échange en utilisant une gamme d'étalonnage de concentrations  $[\text{Li}^+]$  allant de 0 à  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Les résultats obtenus pour chaque type de poudre sont regroupés dans le tableau III-2.

La réaction d'échange partiel s'écrit selon la relation :



Le taux d'échange correspond au rapport entre la quantité de lithium dosée et la quantité de lithium qui devrait être présente dans la solution si l'échange avait été total.

Tableau III-2 : Résultats des dosages des solutions d'échange pour LLTO

Poudres	LLTO-Solide	LLTO-Pechini	LLTO-micro-émulsion
[Li+] $\text{mg.L}^{-1}$	1.64 (3)	1.55 (3)	1.55 (3)
Taux d'échange	28.0 %	26.5 %	26.5 %

On remarque que les échanges réalisés avec les poudres LLTO issues de différentes synthèses conduisent à des résultats très proches. La synthèse utilisée, et ainsi la taille des grains de poudre, ne semblent donc pas avoir d'influence importante sur le taux d'échange dans l'eau.

## 6.2.2 Diffraction des rayons X et analyses thermiques

Les poudres récupérées après centrifugation et filtration ont été analysées par diffraction des rayons X et ATD-TG. Sur la Figure III-35, nous pouvons observer une comparaison entre les diagrammes correspondant aux poudres synthétisées par microémulsion avant et après l'échange. Les deux diagrammes sont très proches avec des positions de raies identiques. Cela tend à montrer, comme l'avait déjà remarqué Bohnké et al.<sup>11</sup>, que cet échange est de type topotactique signifiant que les ions  $\text{H}^+$  remplacent les ions  $\text{Li}^+$  sans modifier la structure pérovskite de LLTO.

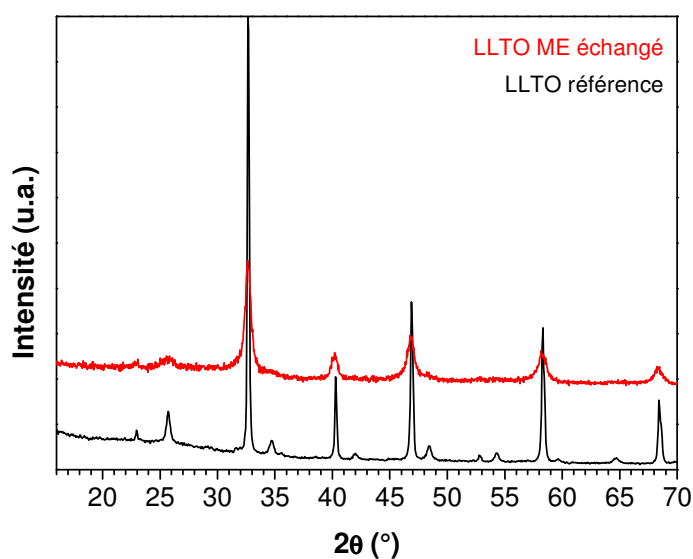


Figure III-35 : Diffractogrammes de rayons X enregistrés pour les poudres synthétisées par microémulsion avant et après échange.



La Figure III-36 présente les courbes de thermogravimétrie enregistrées pour les poudres, issues des 3 types de synthèse, après l'échange.

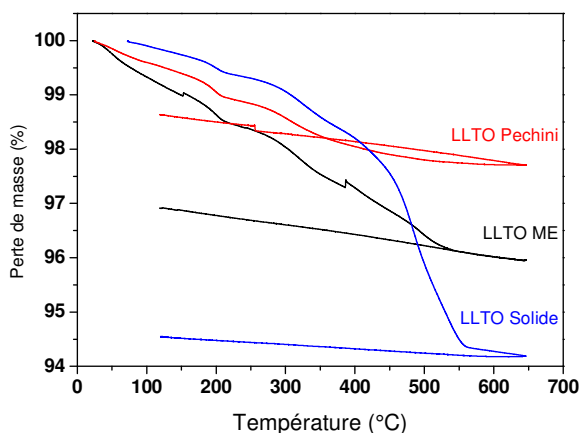


Figure III-36 : Comparaison des TG pour les LLTO : ME(micro-émulsion), LLTO Pechini, LLTO Solide après échange à 25°C pendant 3 jours.

L'eau et les gaz adsorbés physiquement à la surface des poudres sont éliminés entre 25 et 200°C, tandis que les éléments qui ont été absorbés au sein de la structure cristalline sont éliminés à plus haute température. Dans le premier domaine, les pertes de masse les plus rapides sont observées pour les poudres issues des synthèses par chimie douce. Cela peut s'expliquer par le fait que ces poudres présentent les surfaces spécifiques les plus élevées. Par ailleurs, on remarque que ce sont les poudres issues de la synthèse par voie solide qui subissent la perte de masse totale la plus importante ce qui est cohérent avec les taux d'échange calculés grâce au dosage des ions lithium.

### 6.2.3 Conclusion sur la réaction d'échange

Contrairement à ce que nous aurions pu attendre, la taille des grains des poudres LLTO ne semble pas avoir d'influence notable sur le taux d'échange total  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  dans l'eau. Ce résultat rappelle les observations de Boulant<sup>15</sup> qui avait rapporté un taux d'échange plus faible pour la poudre nanostructurée. Cependant, les taux que nous avons déterminés sont plus faibles (en moyenne 27% pour toutes les 3 poudres) que ceux qui avaient été calculés par RMN du  $^7\text{Li}$  et TG (47% LLTO synthétisé par voie solide).

En comparant nos résultats à ceux qui avaient été reportés par Bohnké et al.<sup>11</sup>, on peut penser que la nanostructuration des grains et donc l'augmentation de leur surface spécifique jouent un rôle, essentiellement, dans la cinétique de l'échange, ce qui serait d'autant plus remarquable pour les échanges dans l'air qui se font plus progressivement. En revanche, le taux

maximum de lithium échangé après stabilisation semble être quasi constant quel que soit le type de poudre LLTO utilisé.

Une étude plus approfondie des échanges topotactiques  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  en milieu aqueux devra toutefois être menée. En effet, les poudres pouvant réagir avec l'air durant leur stockage, il serait intéressant de mesurer et de tenir compte de cette éventuelle réactivité avant que celles-ci ne soient dispersées dans l'eau. Ainsi, la présence de carbonates en surfaces de grains pourrait expliquer en partie les importantes augmentations de pH mesurées et les différences observées en analyse thermogravimétrique.

**Conclusion :**

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes méthodes de synthèse par chimie douce qui ont été explorées dans le but de préparer des poudres nanostructurées du composé  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\square_{0.13}\text{TiO}_3$ . Certaines méthodes, comme la voie sol-gel, ont dû être écartées car l'obtention de phases pures nécessitait des températures de traitement thermique élevées, incompatibles avec la formation de poudres nanostructurées. D'autre part, les techniques de synthèse mettant en jeu des procédés de séparation tels que la filtration ou la centrifugation ont également dû être abandonnées car une perte importante de lithium avait lieu durant cette étape, faussant ainsi la stœchiométrie de la phase. Ce sont finalement les méthodes Pechini modifiée et microémulsion inverse qui ont donné les meilleurs résultats. Elles ont permis de synthétiser des poudres nanostructurées pures avec des dispersions en taille assez étroites et un taux de phase amorphe relativement faible ( $< 10\%$ ). On peut noter également que la microémulsion offre une meilleure reproductibilité.

Ainsi, pour les études électrochimiques qui seront présentées dans le chapitre V, nous avons sélectionné les meilleurs échantillons qui ont été obtenus par :

- 1) Méthode Pechini modifiée, traitement thermique à  $350^\circ\text{C}$  10h pour obtenir le précurseur puis traitement thermique à  $700^\circ\text{C}$  2h. Taille de grain : 20 nm.
- 2) Microémulsion : à partir d'acétylacétonate de titane, de solutions aqueuses de  $\text{LiNO}_3$  et  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , en utilisant le Triton X-100 comme tensioactif, le cyclohexane comme huile et le butanol comme co-tensioactif, dans les proportions massiques 15 : 22 : 52 : 11 respectivement. Vieillissement pendant 15 heures à température ambiante, ensuite bouilli et séché à  $350^\circ\text{C}$ . Le précurseur est enfin traité thermiquement à  $700^\circ\text{C}$  2h. Taille de grain : 16 nm.

## Références

- (1) Vijayakumar, M.; Inaguma, Y.; Mashiko, W.; Crosnier-Lopez, M.-P.; Bohnke, C. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2719–2724.
- (2) Pham, Q. N.; Vijayakumar, M.; Bohnke, C.; Bohnke, O. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1915–1924.
- (3) Roffat, M. Synthèse de titanate de lithium (LLTO) pour la réalisation de couches minces et épaisses - Application à la réalisation de microélectrodes totalement solides pour la détection du pH, Thèse, Université du Maine, 2009.
- (4) Fourquet, J. L.; Duroy, H.; Crosnier-Lopez, M. P. *J. Solid State Chem.* **1996**, *127*, 283–294.
- (5) Wöhrle, T.; Gómez-Romero, P.; Fries, T.; West, K.; Palacín, M. R.; Casañ-Pastor, N. *Ionics (Kiel)*. **1996**, *2*, 442–445.
- (6) Bohnke, C.; Regrag, B.; Leberre, F.; Fourquet, J.; Randrianantoandro, N. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 73–80.
- (7) Dokko, K.; Akutagawa, N.; Isshiki, Y.; Hoshina, K.; Kanamura, K. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 2345–2348.
- (8) Jena, H.; Kutty, K. V. G.; Kutty, T. R. N. *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 4737–4748.
- (9) Boulos, M.; Guillemetfritsch, S.; Mathieu, F.; Durand, B.; Lebey, T.; Bley, V. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1301–1309.
- (10) Wang, D.; Yu, R.; Feng, S.; Zheng, W.; Takei, T.; Kumada, N.; Kinomura, N. *Solid* **2002**, *151*, 329–333.
- (11) Sellemi, H.; Coste, S.; Ben Ali, A.; Retoux, R.; Smiri, L. S.; Lacorre, P. *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 8853–8859.
- (12) Bohnke, O.; Pham, Q. N.; Boulant, A.; Emery, J.; Šalkus, T.; Barré, M. *Solid State Ionics* **2011**, *188*, 144–147.
- (13) Sanjuán, M.; Laguna, M. A. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 174305.
- (14) Bhuvanesh, N. S. P.; Crosnier-Lopez, M. P.; Bohnke, O.; Emery, J.; Fourquet, J. L. *Mater. Res. Bull* **1998**, *33*, 1681–1691.
- (15) Boulant, A. Contribution à la caractérisation de poudres micro et nanostructurées de  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  par RMN  $^1\text{H}$  et  $^7\text{Li}$ . Importance de l'échange ionique  $\text{Li}^+/\text{H}^+$ , Thèse, Université du Maine, 2009.



# Chapitre IV



Dans ce chapitre sont présentées les différentes voies de synthèse qui ont permis de préparer des poudres nanostructurées du composé de type NASICON  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATPO). Les caractérisations structurales et thermiques des échantillons sont également décrites tandis qu'une dernière partie du chapitre est consacrée à l'étude de l'influence de la taille des poudres sur certaines propriétés, telles que leur réactivité vis-à-vis de l'eau.



La synthèse du composé  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATPO) n'avait encore jamais été réalisée au laboratoire, nous avons donc commencé par effectuer une synthèse par voie solide, selon les données de Kosova et al.<sup>1</sup>, afin d'obtenir un composé de référence. L'exploration de différentes méthodes de synthèse par chimie douce a ensuite été entreprise en s'inspirant des travaux rapportés dans la littérature et des protocoles qui ont été développés pour le composé LLTO. Pour l'ensemble des synthèses, les quantités de réactifs de départ ont été calculées pour préparer 1 g de produit final.

## 1. Synthèse de LATPO par voie solide

Pour la synthèse de LATPO par voie solide, les réactifs de départ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Aldrich, 99.997%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alfa Aesar, 99.9%),  $\text{TiO}_2$  (Alfa Aesar, 99.6% anatase) et  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Fluka,  $\geq 99\%$ ), ont été placés en proportions stœchiométriques dans les jarres en zircone d'un broyeur planétaire. 6 cycles de broyage de 15 min à 800 tours/min, entrecoupés de pauses de 45 min pour éviter l'échauffement du système, ont été effectués afin d'homogénéiser et d'activer les poudres. Le mélange a ensuite été traité thermiquement à 450°C pendant 14h pour décomposer le dihydrogénophosphate d'ammonium et les carbonates. Les précurseurs ainsi formés ont alors été broyés et mis sous forme de pastilles avant de subir deux traitements thermiques de 2h à 900°C puis 1000°C nécessaires à l'obtention de la phase  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ .

La Figure IV-1 présente les diffractogrammes de rayons X enregistrés aux différentes étapes de la synthèse.

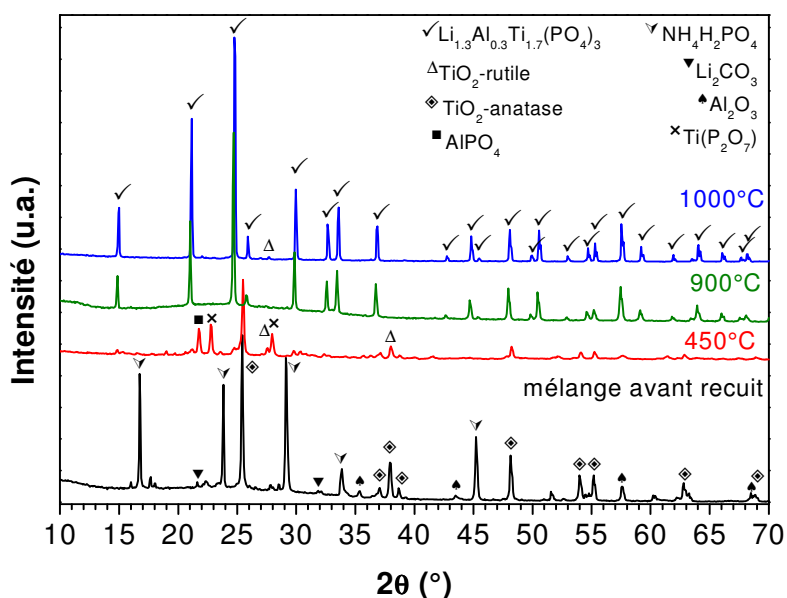


Figure IV-1: Diffractogrammes de rayons X enregistrés aux différentes étapes de la synthèse de LATPO.



Un diffractogramme lent enregistré sur le composé synthétisé à 1000°C a permis de réaliser un affinement Rietveld, à l'aide du programme FullProf (Figure IV-2). C'est le modèle structural proposé par Sanz qui a été utilisé<sup>2</sup>. Nous avons obtenu les paramètres de maille  $a = b = 8.5007(1)\text{\AA}$  et  $c = 20.8225(1)\text{\AA}$  en utilisant le groupe d'espace  $R\bar{3}c$ . Les facteurs de reliabilité sont très corrects :  $R_{\text{Bragg}}$  : 3.60%,  $R_p$  : 5.11 %,  $R_{wp}$  : 6.61 %,  $R_{exp}$  : 4.84 %,  $\chi^2$  : 1.87.

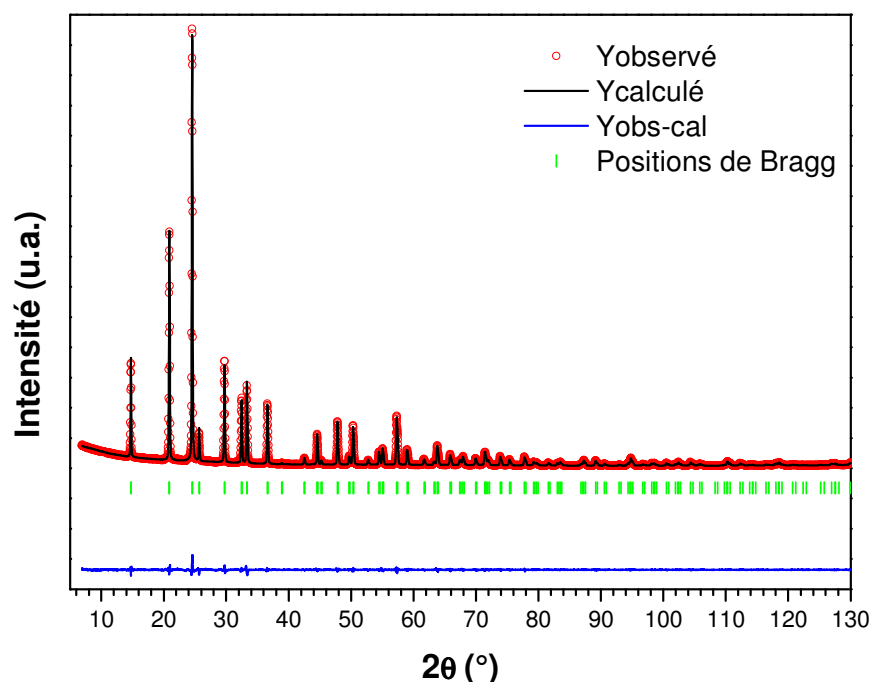


Figure IV-2 : Résultat de l'affinement Rietveld réalisé sur la phase LATPO traitée thermiquement à 1000°C avec les diffractogrammes calculé et observé.

La synthèse par voie solide a donc permis de synthétiser la phase  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  quasiment pure, qui servira de référence dans les études suivantes. En revanche, les températures élevées mises en jeu dans cette voie de synthèse ne permettent pas l'obtention de poudres nanométriques, ce qui justifie l'exploration de méthodes de synthèse par chimie douce.

## 2. Synthèse de LATPO par la méthode Pechini modifiée

### 2.1 Protocole de synthèse

Le protocole de synthèse, présenté en Figure IV-3, a été élaboré à partir des travaux de Mariappan sur le composé  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>3</sup>. Les réactifs de départ sont prélevés en proportions stoechiométriques. Du titane métallique (Alfa Aesar, 99%) est d'abord dissous dans 40 mL d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (Fisher, 30%) et 10 mL d'ammoniaque  $\text{NH}_4\text{OH}$  (VWR, 32%). Lorsque la

solution est limpide, une quantité d'acide citrique (AC) telle que  $\text{AC}/\text{M} = 10$  ( $\text{M} = [\text{Li}^+] + [\text{Al}^{3+}] + [\text{Ti}^{4+}]$ ) y est ajoutée. Des solutions de carbonate de lithium  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Aldrich, 99,997%) dissous dans l'acide nitrique (2M) et de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich,  $\geq 98\%$ ) dissous dans l'eau sont jointes au mélange réactionnel. Après 30 minutes de complexation à  $40^\circ\text{C}$ , une solution aqueuse de dihydrogénophosphate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  et de l'éthylène glycol (EG, VWR, 99%) sont ajoutés jusqu'à atteindre le rapport  $\text{EG}/\text{AC} = 4$ . Le chauffage du mélange jusqu'à  $130^\circ\text{C}$  favorise d'abord les réactions d'estérification entre les citrates et l'éthylène glycol puis la ramification du polymère formé. Les précurseurs issus de la pyrolyse du mélange à  $350^\circ\text{C}$  pendant 10h sont broyés puis traités thermiquement à haute température afin de former la phase désirée.

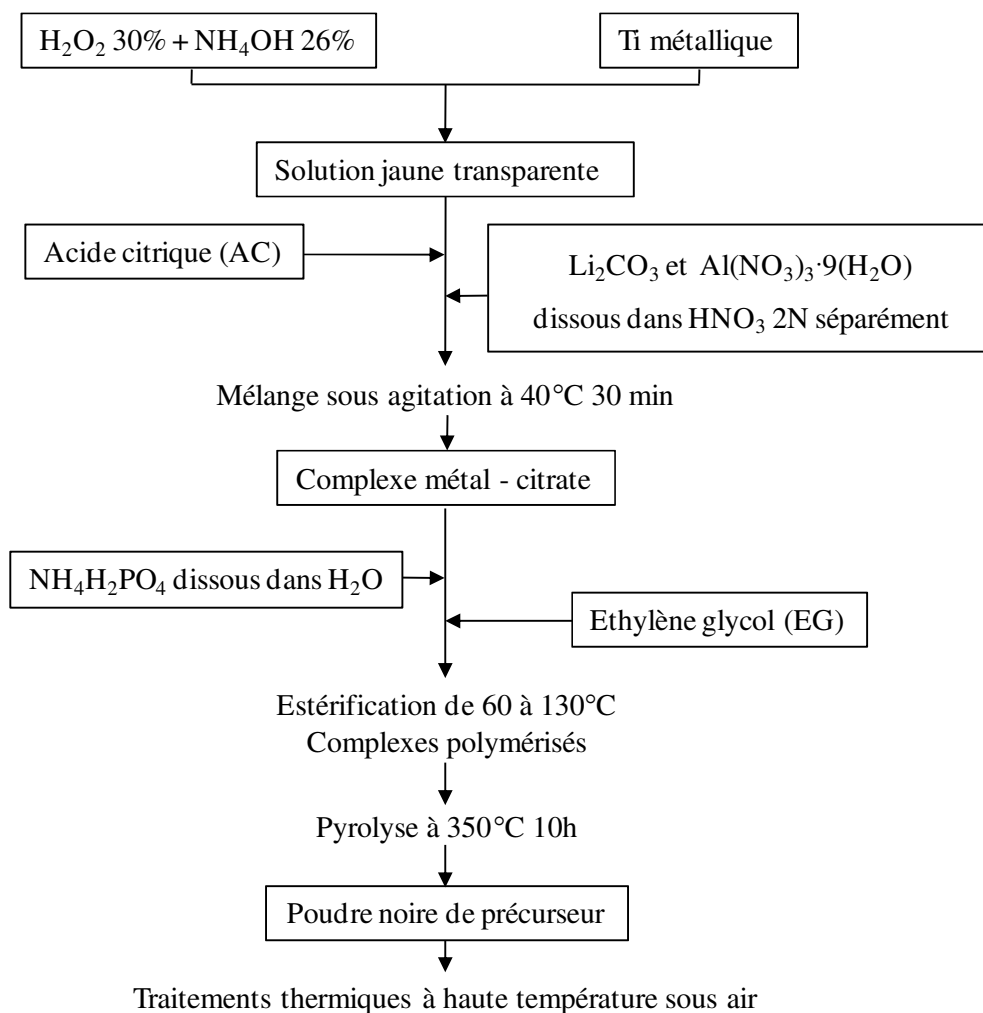


Figure IV-3: Schéma du protocole de la synthèse de LATPO par voie des complexes polymérisables.

## 2.2 Analyse thermique

A la suite de la synthèse par voie des complexes polymérisables, le précurseur obtenu est noir, cette couleur indiquant la présence de carbone en quantité importante. Pour déterminer les températures de combustion de la matière organique et de cristallisation de la phase LATPO, une analyse thermique ATD-TG est effectuée, sous air, jusqu'à 1100°C avec une vitesse de chauffage de 5°C.min<sup>-1</sup>. Les courbes enregistrées sont présentées en Figure IV-4.

Sur le graphe, nous observons un pic endothermique puis deux pics exothermiques (maximums à 524°C et 661°C) et deux pertes de masse (7% jusqu'à 100°C et 45% entre 450 et 600°C). Nous pouvons supposer que la première perte de masse correspond à l'élimination d'eau encore présente dans l'échantillon tandis que la seconde est attribuée à la combustion de la matière organique à l'air (phénomène qui se produit à 450°C et dont le maximum se situe à 524°C). Enfin, le pic à 661°C peut correspondre à la cristallisation de la phase LATPO.

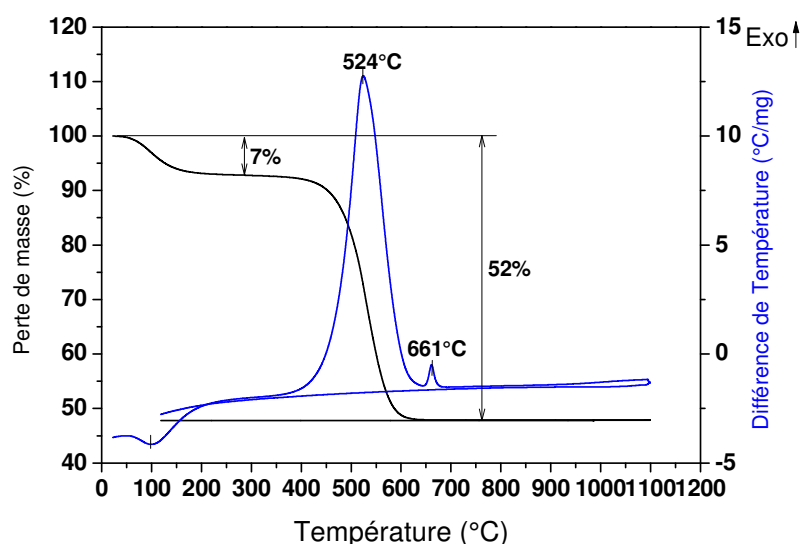


Figure IV-4 : Courbes ATD-TG du précurseur LATPO obtenu par la méthode Pechini.

Afin d'obtenir des tailles de grain les plus petites possibles, nous avons cherché la température minimale de traitement thermique à partir de laquelle la phase LATPO apparaît. Les diffractogrammes de rayons X enregistrés après les différents traitements thermiques testés sont présentés en Figure IV-5. Nous constatons que la phase NASICON a déjà commencé à se former à 600°C. En revanche, le profil du bruit de fond indique qu'il reste encore une quantité assez importante de phase amorphe. A partir de 700°C, le composé semble bien cristallisé et nous observons une diminution de la largeur des raies avec la température, synonyme de la croissance des grains. Nous notons également la présence de traces d'impuretés  $\text{AlPO}_4$  et  $\text{TiO}_2$ .

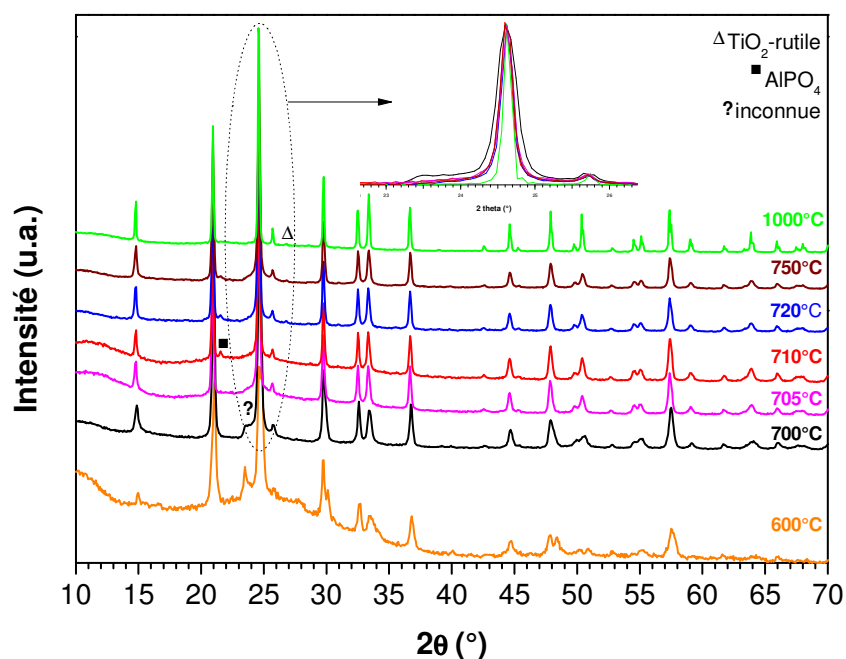


Figure IV-5 : Diffractogrammes de rayons X montrant l'évolution de la cristallisation de la phase LATPO avec la température. En insert : évolution de la largeur du pic le plus intense.

Nous avons choisi d'étudier de façon plus approfondie l'échantillon traité thermiquement à 720°C. Le calcul approximatif de la taille des domaines cristallisés, grâce à l'équation de Scherrer, à partir de l'affinement automatique de pics isolés du diffractogramme enregistré, donne une valeur moyenne de 90 nm. Néanmoins, une étude attentive du diffractogramme montre une complexité importante du profil des raies. Un enregistrement de meilleure qualité a été réalisé en utilisant une procédure de type VCT (Variable Counting Time) associée à une variation du pas d'enregistrement. Ainsi, l'enregistrement est divisé en trois parties :

- 1)- de 8 à 60 ( $^{\circ}2\theta$ ), pas 0.017( $^{\circ}$ ), temps 600s
- 2)- de 60 à 120 ( $^{\circ}2\theta$ ), pas 0.033( $^{\circ}$ ), temps 6000s
- 3)- de 120 à 150 ( $^{\circ}2\theta$ ), pas 0.05( $^{\circ}$ ), temps 1200s

L'ensemble des points de mesure est ensuite traité à l'aide du programme HighScore pour former un enregistrement équivalent de 8 à 150 ( $^{\circ}2\theta$ ) avec un pas de 0.017( $^{\circ}$ ) et un temps de comptage uniformisé. Le but de ce type de découpage est d'avoir une bonne statistique de comptage à grand angle. La Figure IV-6 montre les trois zones différentes de comptage.

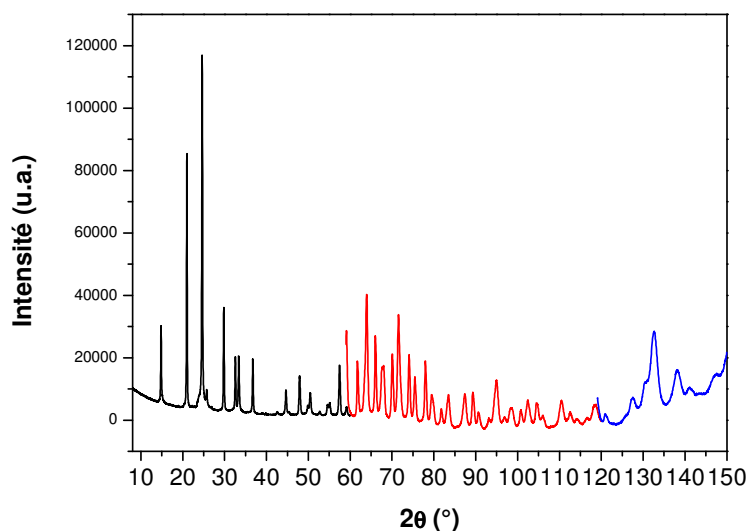


Figure IV-6 : Diffractogramme de rayons X enregistré en mode VCT sur le composé LATPO traité thermiquement à 720°C.

L'affinement Rietveld effectué à l'aide du logiciel Highscore donne alors un assez bon accord entre le diffractogramme calculé et le diffractogramme observé comme le montrent les facteurs de reliabilité  $R_{\text{Bragg}}=4.37\%$ ,  $R_p=8.05\%$ ,  $R_{wp}=11.50\%$ ,  $R_{exp}=1.62\%$  et  $\chi^2 = 50.4$ . Néanmoins, on observe des profils de raie très Lorentzien,  $\eta=0.80$ , certains décalages et des effets en queue de raie, il semble que ce soient des effets Warren<sup>4</sup> (Figure IV-7). Cela est le signe de la présence de défauts micro-structuraux.

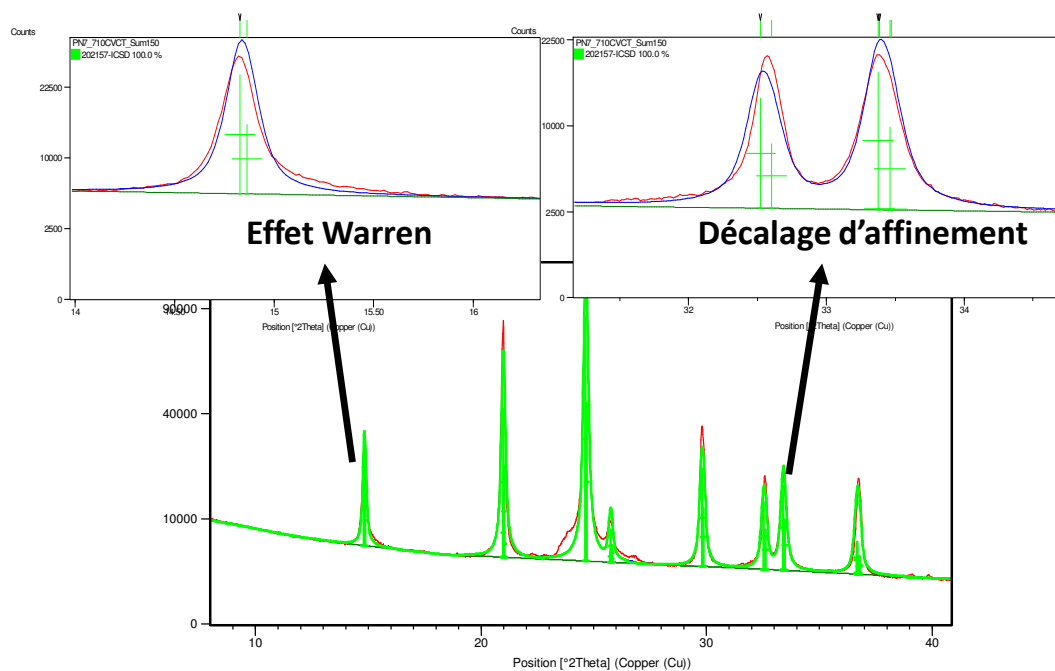


Figure IV-7: Résultat de l'affinement du diffractogramme de rayons X enregistré pour LATPO traité thermiquement à 720°C, mise en évidence des défauts microstructuraux.

Il est également important de noter que la détermination du taux d'amorphe, réalisée grâce à la méthode de l'étalon interne, avec l'enregistrement d'un diffractogramme de rayons X sur un mélange de LATPO et de ZnO, donne une valeur nulle.

### 2.3 Microscopie électronique en transmission

Les images réalisées par microscopie en transmission ont permis d'observer les défauts microstructuraux mis en évidence par la diffraction des rayons X (Figure IV-8). Ce sont des défauts d'intercroissance comme le montrent les stries présentes sur les grains (image de gauche). A notre connaissance ce type de défaut n'a jamais été mentionné auparavant pour des structures de type NASICON. Leur apparition peut être liée au type de synthèse utilisé ou à la nanostructuration. D'autre part, les mesures de taille de grains donnent une valeur moyenne d'environ 125 nm avec une distribution relativement étroite (100-150 nm).

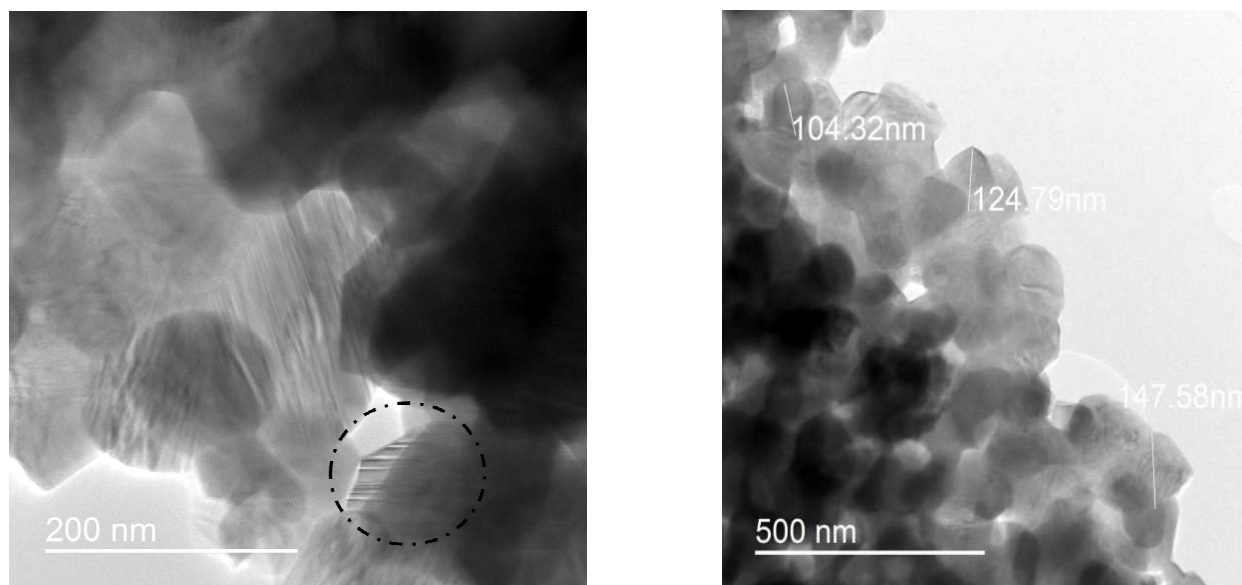


Figure IV-8 : Images de microscopie en transmission réalisées sur le composé LATPO traité thermiquement à 720°C.

### 2.4 Bilan du procédé de synthèse

La méthode des complexes polymérisables, ou Pechini modifiée, a permis de synthétiser la phase NASICON  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  quasiment pure après un traitement thermique des précurseurs à 720°C pendant 2h. Le taux d'amorphe déterminé par diffraction des rayons X est nul. Les grains, de taille comprise entre 100 et 150 nm, présentent des défauts microstructuraux. Ce phénomène n'avait pas été observé pour les poudres LLTO synthétisées selon la même

méthode, qui avait également conduit à des tailles de grains plus faibles. Cette différence de tailles de grains peut être attribuée au décalage observé en analyse thermique pour les températures de combustion et de cristallisation entre les deux composés (391 et 425°C pour LLTO ; 524 et 661°C pour LATPO).

### 3. Synthèse solvothermale de LATPO

#### 3.1 Protocole de synthèse

Cette synthèse en milieu éthylène glycol (VWR, 99%), a été réalisée à partir d'acétate de lithium  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$  (Aldrich, 99.99%), de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich,  $\geq 98\%$ ), de dihydrogénophosphate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Fluka,  $\geq 99\%$ ) et d'isopropoxyde de titane. Les réactifs, pris en proportions stœchiométriques, sont ajoutés à 15 mL d'éthylène glycol dans un corps en téflon qui est ensuite placé dans un four microonde pour être chauffé 1h à 180°C.

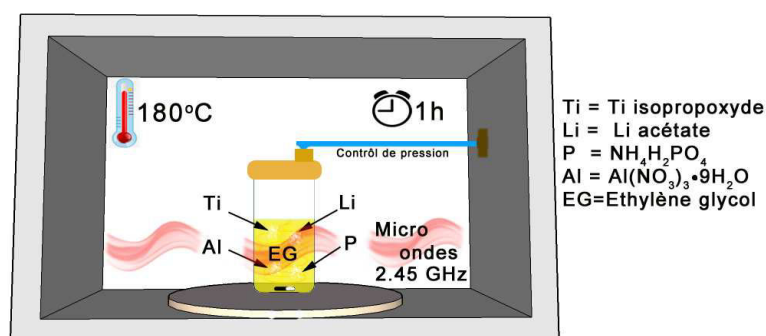


Figure IV-9 : Illustration de la synthèse de LATPO par voie solvothermale dans le four micro-onde.

La suspension obtenue est séparée par centrifugation. Plusieurs cycles de rinçage à l'éthylène glycol puis à l'éthanol sont effectués. Chaque fois, les solutions sont dispersées sous ultrasons puis séparées par centrifugation. Un séchage à 60°C puis à 120°C permet de former le précurseur qui est amorphe, d'après les diffractogrammes de rayons X.

Afin de vérifier rapidement si ces précurseurs peuvent conduire à une phase LATPO pure, deux types de traitements thermiques sont appliqués : l'un directement à 900°C pendant 2h, l'autre, comme pour la synthèse par voie solide, implique une première étape à 450°C pendant 14h avant le traitement thermique final à 900°C. Les analyses par diffraction des rayons X sont présentées en Figure IV-10. Le composé issu du chauffage micro-onde est amorphe, mais sur le

pic de diffusion le plus intense, on commence à observer des raies de diffraction correspondant à LATPO. Nous observons que le chauffage intermédiaire à  $450^\circ\text{C}$  n'est pas nécessaire car il n'améliore ni la pureté ni le taux de cristallisation. Les impuretés obtenues sont les mêmes qu'en voie solide :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ . Mais celles-ci sont en beaucoup plus grande quantité.

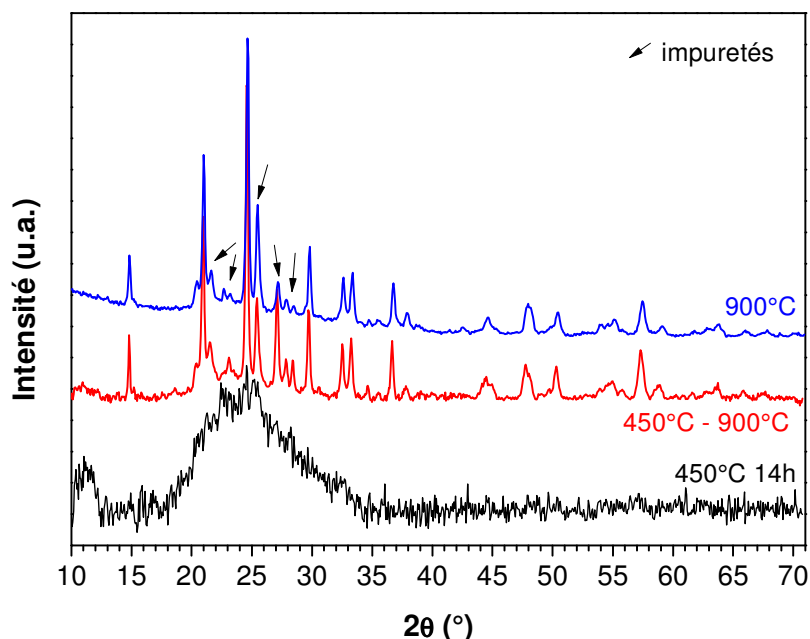
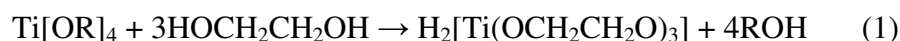


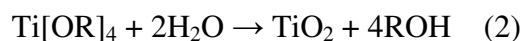
Figure IV-10 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X de LATPO traité à  $450^\circ\text{C}$ , traité à  $450^\circ\text{C}$  puis  $900^\circ\text{C}$ , traité directement à  $900^\circ\text{C}$ .

Il est difficile d'établir les réactions qui peuvent avoir lieu en milieu éthylène glycol puisque les produits de départ sont nombreux et que la stœchiométrie est assez complexe. Nous pouvons cependant proposer quelques hypothèses.

Chaque cation peut former les glycolates de lithium, d'aluminium et de titane. De façon générale, la réaction entre l'éthylène glycol et l'isopropoxyde de titane est la suivante :



Cependant, l'isopropoxyde de titane peut former aussi l'oxyde de titane en présence de l'eau contenue dans certains composés :



D'autre part, lors du traitement thermique,  $\text{H}_2[\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3]$  peut également former  $\text{TiO}_2$  avant de réagir avec les autres cations. On peut ainsi penser que la phase LATPO n'est pas synthétisée directement à partir du précurseur mais que des intermédiaires tels que  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{AlPO}_4$  sont formés et qu'ils réagissent difficilement entre eux ensuite.



La formation des impuretés peut être aussi due à un manque de lithium. En effet, l'acétate de lithium est très réactif. S'il forme le glycolate de lithium, il peut rester dans la solution et être éliminé lors de la centrifugation.

### 3.2 Essais d'optimisation de synthèse

Le Tableau IV-1 regroupe les différents essais d'optimisation de synthèse réalisés. Nous avons ainsi essayé de changer de solvant, d'ajouter moins de titane (les impuretés au titane indiquant une faible réactivité), d'ajouter de l'urée et finalement d'éliminer l'étape de rinçage. La nature du solvant peut modifier les conditions de réactions qui dépendent notamment de ses pouvoirs ionisants et dispersants<sup>5,6</sup>. L'ajout d'urée permet d'augmenter le pH du milieu réactionnel et ainsi de favoriser la précipitation des précurseurs<sup>7</sup>. Enfin, l'élimination de l'étape de rinçage peut permettre de limiter la perte en lithium si on suppose que celui-ci est en partie soluble en solution polyol ou alcool.

*Tableau IV-1 : Les synthèses de LATPO réalisé avec différents paramètres.*

Echantillon	Solvant	Remarque	Traitement
SN1	EG		Ultrason, centrifugation, rinçage, séchage
SN2	Ethanol		Séchage
SN3	EG	2 fois moins de Ti	Ultrason, centrifugation, rinçage, séchage
SN4	EG	Ajout d'urée	Ultrason, centrifugation, rinçage, séchage
SN5	EG		Ultrason, centrifugation, séchage

La Figure IV-11 montre la comparaison des diffractogrammes de rayons X réalisés sur les poudres LATPO traitées thermiquement à 1000°C après les différents procédés de synthèse. Nous remarquons que le meilleur résultat a été obtenu lorsque le précipité n'est pas lavé après synthèse. Nous supposons donc qu'une certaine quantité de cations est éliminée pendant cette étape, provoquant une perte de stœchiométrie et donc l'apparition d'impuretés.

Les précurseurs issus de cette même synthèse (SN5) ont été traités thermiquement à des températures inférieures dans le but de diminuer la taille des poudres. Il apparaît qu'à 750°C le composé LATPO semble pur. Cependant, la courbure du bruit de fond indique la présence d'une phase amorphe résiduelle. Nous remarquons également (Figure IV-12) que même après un traitement thermique à 1000°C, le diffractogramme présente toujours des raies larges. La taille approximative de domaine cristallisé, déterminée grâce à la formule de Scherrer donne 42 nm pour l'échantillon traité thermiquement à 1000°C et 35 nm pour 750°C.

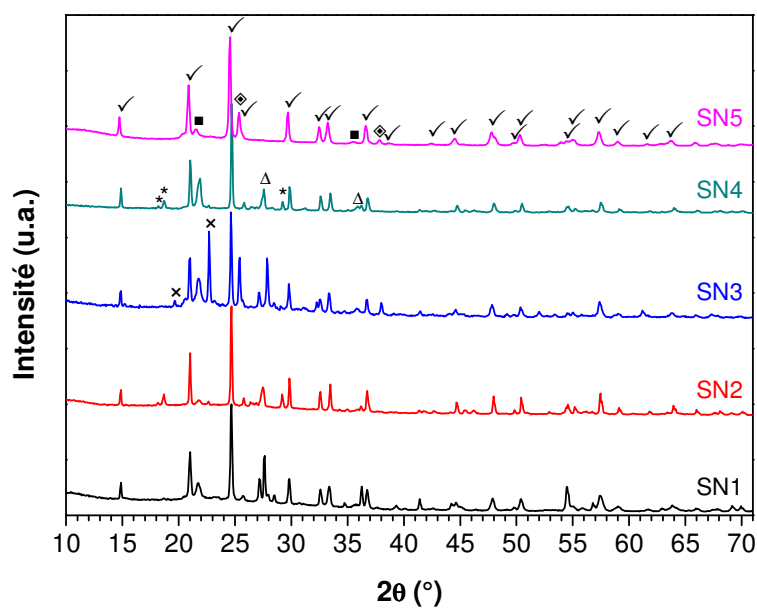


Figure IV-11 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X de LATPO synthétisé par voie solvothermale, traité thermiquement à 1000°C. Légende : ✓  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , ■  $\text{AlPO}_4$ , ◆  $\text{TiO}_2$ -anatase, Δ  $\text{TiO}_2$ -rutile, ★  $\text{Li}_2\text{Ti}_4\text{P}_4\text{O}_{19}$ , ×  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ .

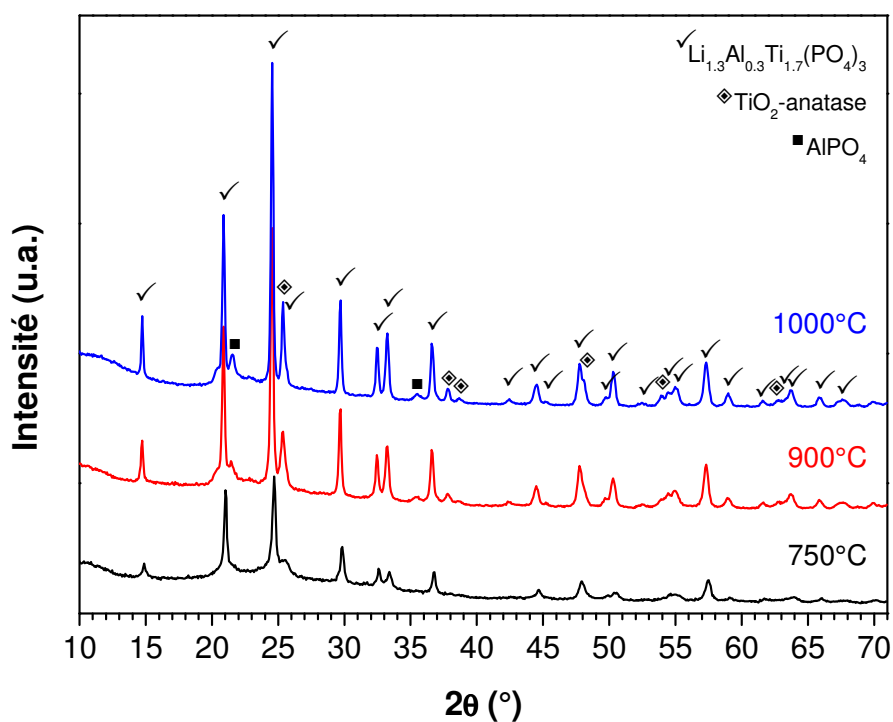


Figure IV-12 : Diffractogrammes de rayons X, enregistrés à RT, des poudres LATPO préparées par synthèse solvothermale sans rinçage (SN5) après la centrifugation.

Une analyse infrarouge a été réalisée pour différentes température de traitement thermique (Figure IV-13) des produits issus de la synthèse SN5. Nous remarquons que le

précurseur est encore riche en matière organique comme le montrent les bandes dues aux groupements CH ou CO. Les bandes correspondant aux groupements phosphate sont également déjà présentes à  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres enregistrés pour les échantillons traités thermiquement à 750, 900 et  $1000^\circ\text{C}$  sont très proches. Nous constatons bien notamment la disparition des bandes liées à la matière organique. Néanmoins, nous observons une nouvelle bande à  $720\text{ cm}^{-1}$  qui n'est pas présente sur le spectre de LATPO synthétisé par voie solide. Elle doit être due à l'une des impuretés. D'après la littérature, nous pouvons l'attribuer aux vibrations  $\text{Al-O}^8$ .

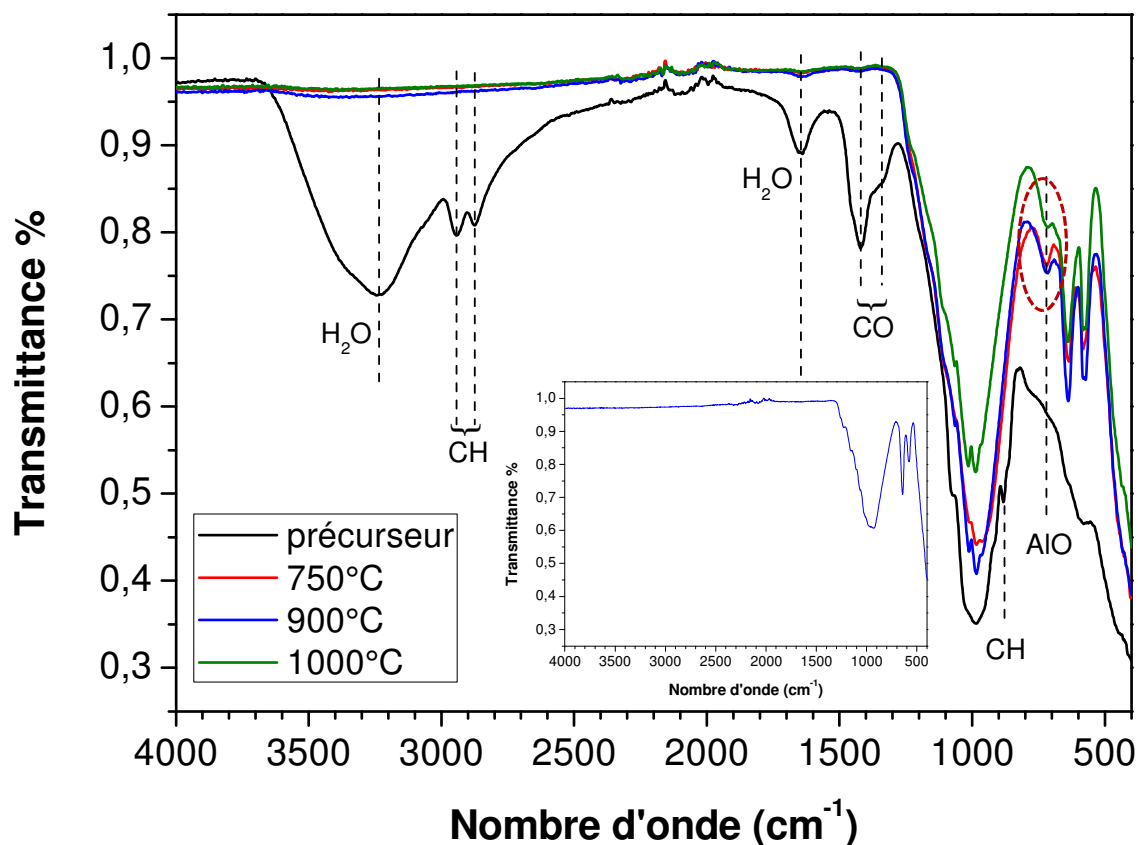


Figure IV-13 : Spectres FTIR des échantillons issus de la synthèse SN5 : précurseur, traité thermiquement à 750, 900 et  $1000^\circ\text{C}$  ; insert : référence LATPO issu de la voie solide.

### 3.3 Bilan du procédé de synthèse

L'optimisation des conditions de synthèse a permis de préparer le composé  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  avec des tailles de grains assez faibles ( $\sim 35\text{ nm}$  pour un traitement thermique à  $750^\circ\text{C}$ ). Cependant, la présence des impuretés  $\text{AlPO}_4$  et  $\text{TiO}_2$  semble indiquer que la substitution  $\text{Al}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  au sein de la structure NASICON n'est pas complète et donc que la formulation du composé n'est pas exacte.

Le contrôle de la croissance des grains, avec notamment une augmentation très limitée de leur taille entre les traitements thermiques à 750°C et 1000°C, est un résultat très intéressant qui devra être exploité. D'autres essais de synthèse solvothermale n'ont pu être entrepris faute de temps. Néanmoins, les conditions de synthèse SN5, sans rinçage après l'étape de centrifugation, semblent les plus prometteuses.

## 4. Synthèse de LATPO par microémulsion inverse

Comme pour la synthèse de LLTO, le protocole a été établi en collaboration avec les chercheurs de l'Institut Vernadskii à Kiev. Nous n'avons pas trouvé d'information sur la synthèse de composés NASICON par microémulsion dans la littérature. C'est pourquoi, nous avons choisi de réaliser des premiers tests sur un composé appartenant à la même famille structurale mais de formulation plus simple :  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (LTPO).

### 4.1 Synthèse de LTPO

Le schéma de synthèse est présenté sur la Figure IV-14. Les conditions de départ (natures et rapports du surfactant, du co-surfactant et de la phase organique) sont identiques à celles qui avaient été utilisées pour la synthèse de LLTO. Les rapports massiques sont tels que : Triton X-100 : cyclohexane : n-butanol : sels métalliques = 22 : 52 : 11 : 15 %. Deux premières microémulsions sont préparées séparément, l'une contenant une solution de  $\text{LiNO}_3$ , l'autre une solution de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Les quantités ont été prises selon la stœchiométrie requise. En ajoutant le cyclohexane et n-butanol à la solution aqueuse de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , celle-ci devient trouble. L'ajout d'une petite quantité de  $\text{HNO}_3$  permet de la stabiliser et de la rendre limpide. Ces deux microémulsions sont mélangées ensemble avant d'y ajouter l'acétylacétonate de titane sous agitation. Après quelques gouttes, la solution devient jaune et opaque. Cela indique l'apparition d'un précipité, nous n'avons donc pas ajouté d'agent précipitant supplémentaire. Après avoir été laissée une nuit sous agitation, la solution a été bouillie et distillée à 150°C. Le précipité a ensuite été transféré dans un bécher pour subir une pyrolyse à 350°C pendant 10h. Les précurseurs ainsi obtenus ont alors été traités thermiquement directement à 1000°C pendant 2h afin de vérifier que le composé NASICON s'est effectivement formé et qu'il est pur.

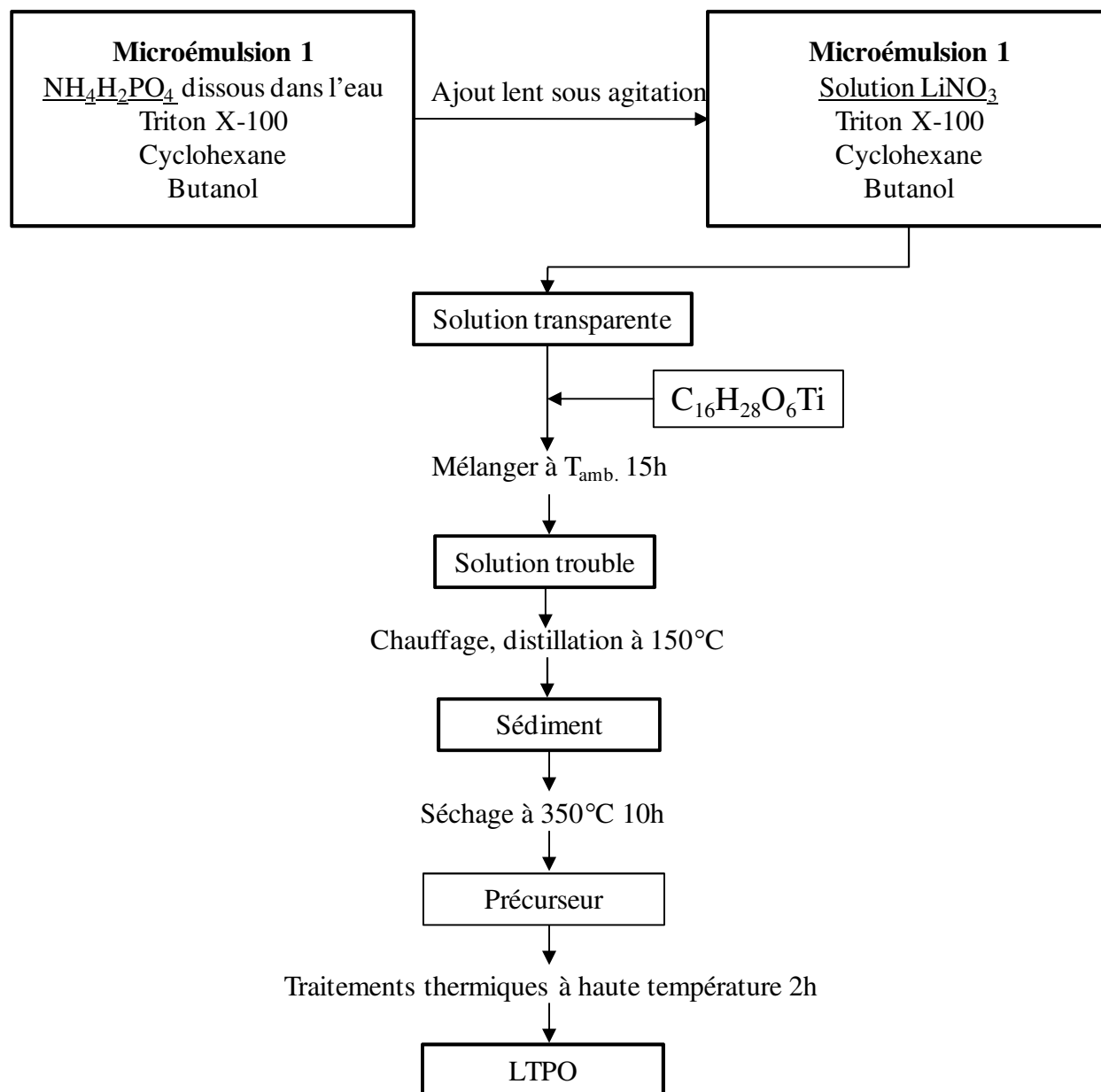


Figure IV-14 : Illustration schématique de la synthèse de  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  par la méthode microémulsion inverse.

L'analyse par diffraction des rayons X (Figure IV-15) montre que l'échantillon obtenu après le traitement thermique à 1000°C est une phase cristalline de  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  avec une petite quantité de  $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{TiO}_2$ . Puisque la phase désirée se forme, on tente d'abaisser la température de traitement thermique du précurseur à 700°C. Le composé est aussi bien cristallisé et présente les mêmes impuretés en moins grandes quantités. Le calcul approximatif de la taille de domaine cristallisé par la formule de Scherrer donne une valeur de 47 nm. Nous avons essayé une nouvelle fois de diminuer la température de traitement thermique. A 600°C, nous obtenons la phase pure de LTPO avec les mêmes largeurs de raies qu'à 700°C. Le traitement thermique à 500°C donne quant à lui un produit amorphe.

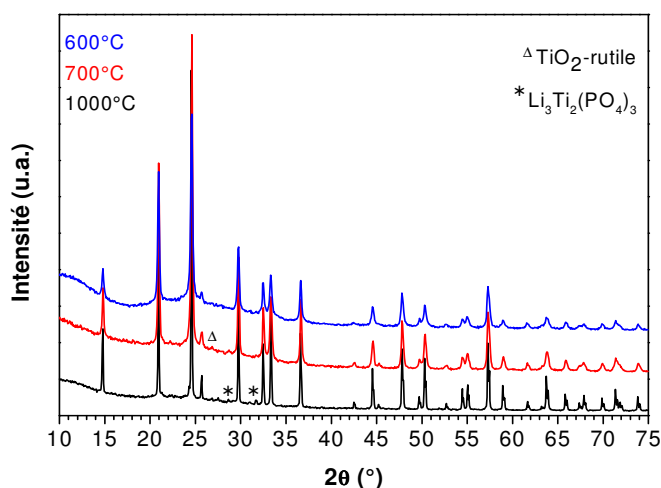


Figure IV-15 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X de LTPO synthétisés par la voie microémulsion inverse et traités thermiquement à 600°C, 700°C ou 1000°C.

Ces résultats sont encourageants, ils montrent qu'il est non seulement possible de synthétiser un composé de type NASICON par microémulsion inverse, mais aussi que les températures de traitement thermique nécessaires sont compatibles avec l'obtention de poudres nanométriques.

## 4.2 Synthèse de LATPO

### 4.2.1 Voie de synthèse N°1

Dans cette voie de synthèse, la source de phosphate est le dihydrogénophosphate d'ammonium. Les réactifs sont pris en proportions stœchiométriques. Les poudres  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ont été dissoutes séparément dans la quantité d'eau minimale possible, puis mélangées avec une solution de  $\text{LiNO}_3$ . Le Triton X-100, le cyclohexane puis le n-butanol ont été ensuite ajoutés successivement. La microémulsion d'abord transparente se trouble après un certain temps jusqu'à l'apparition d'un précipité. L'ajout d'une petite quantité d'acide nitrique permet de resolubiliser les poudres et d'obtenir une solution limpide. Une seconde microémulsion de titane de couleur jaune claire transparente a été préparée à partir d'acétylacétonate de titane, de Triton X-100, de cyclohexane et de n-butanol. Le mélange des deux microémulsions prend une coloration orange mais ne se trouble pas même après 30 minutes d'agitation. Contrairement à ce qui avait été observé pour la synthèse de LTPO, il est donc nécessaire d'y ajouter une troisième microémulsion contenant de l'ammoniaque comme agent précipitant, l'ajout d'acide nitrique ayant très probablement stabilisé les réactifs. Le mélange

s'opacifie effectivement lors de son addition au goutte à goutte. Après une nuit sous agitation, la solution est distillée à 150°C. Un précurseur noir est obtenu après la pyrolyse du précipité pendant 10 heures à 350°C. Le produit final est formé par traitement thermique à la température la plus basse possible (<700°C).

#### **4.2.2 Voie de synthèse N°2**

Dans cette voie de synthèse, la source de phosphates est l'acide phosphorique. Les réactifs sont également pris en proportions stœchiométriques. Le schéma du protocole de synthèse est présenté en Figure IV-16. Deux microémulsions sont préparées :

- 1) Microémulsion de cations métalliques : le nitrate d'aluminium est dissous dans la solution de nitrate de lithium. Le triton X-100, le cyclohexane et le n-butanol sont ajoutés successivement sous agitation jusqu'à obtention d'une solution transparente. Après 30 minutes d'agitation, l'acétylacétotane de titane est ajouté.
- 2) Microémulsion d'agent précipitant : le triton X-100, le cyclohexane et le n-butanol sont ajoutés à une solution d'ammoniaque.

Quand la microémulsion d'agent précipitant est ajoutée vers la microémulsion contenant les cations métalliques, celle-ci devient opaque. Le précipité semble se former instantanément. Le mélange est laissé sous agitation pendant 90 minutes puis l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Sigma Aldrich,  $\geq 85\%$ ) est ajouté. La solution opaque est laissée sous agitation pendant la nuit. Ensuite, après distillation, le précipité est chauffé à 350°C pendant 10 heures pour obtenir le précurseur. LATPO final est formé après traitement thermique.

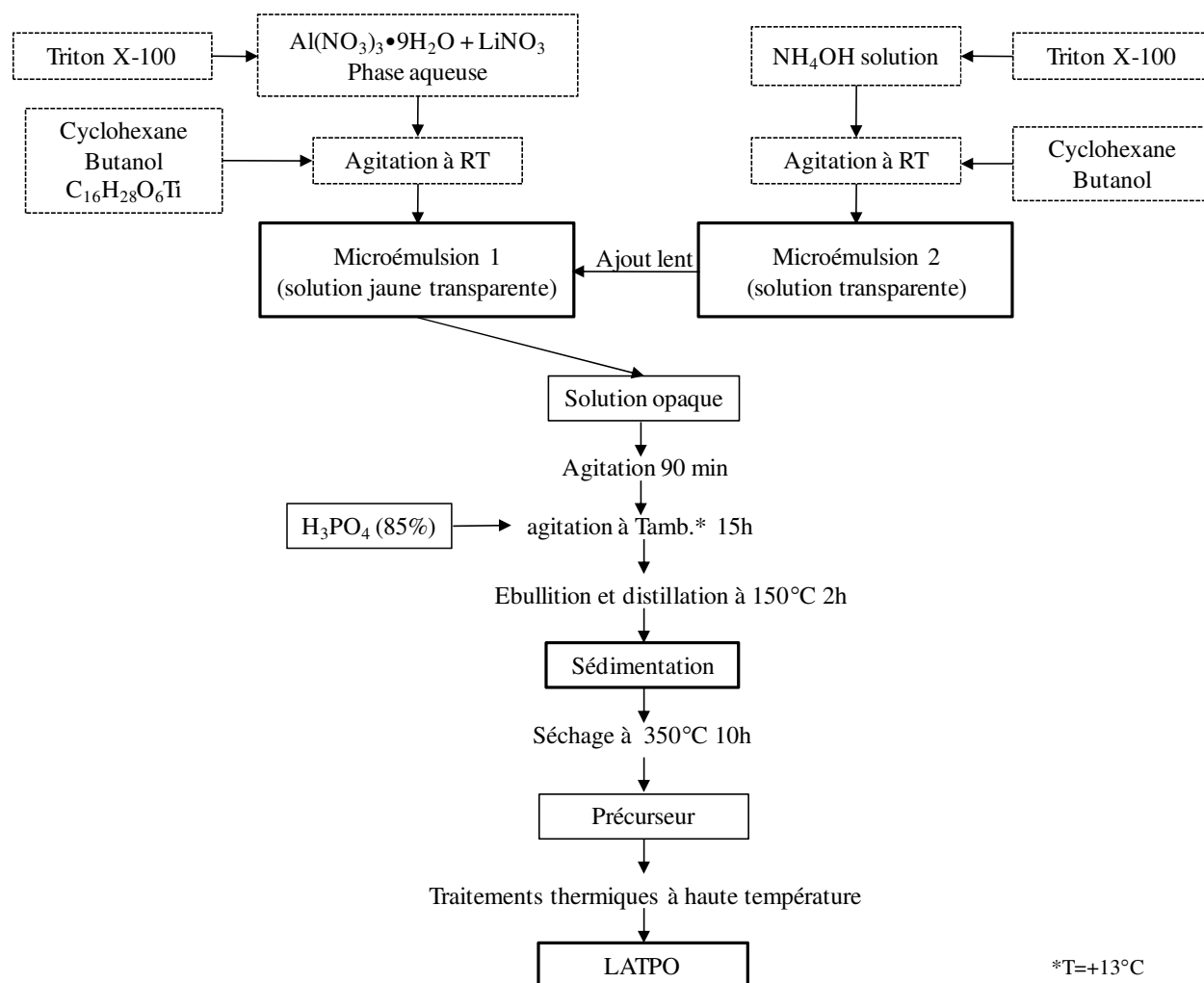


Figure IV-16 : Illustration schématique de la synthèse de LATPO par la méthode microémulsion inverse (N°2).

### 4.2.3 Diffraction des rayons X et analyses thermiques

La Figure IV-17 présente les diffractogrammes de rayons X enregistrés sur les précurseurs de LATPO issus des voies de synthèse N°1 et N°2. Même si ces diffractogrammes montrent que les phases sont majoritairement amorphes, nous observons déjà l'apparition de raies qui correspondent aux réflexions les plus intenses du composé référence.



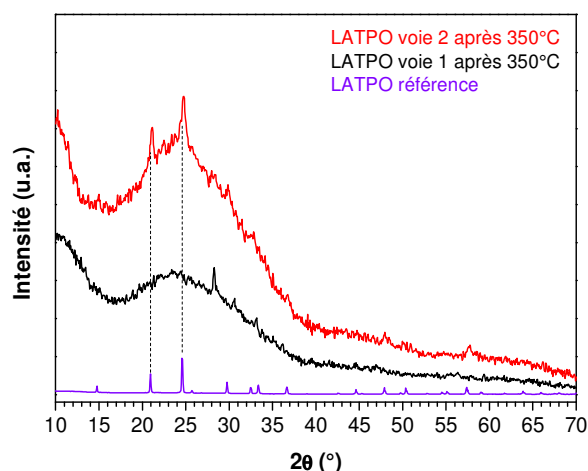


Figure IV-17 : Diffractogrammes de rayons X des précurseurs synthétisés par les voies N°1 et N°2.

La Figure IV-18 présente les courbes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique enregistrées sur le précurseur N°2, sous air, jusqu'à 900°C avec une vitesse de chauffage de 2°C.min<sup>-1</sup>. Sur la courbe TG, nous observons trois pertes de masses : une perte de 3%, jusqu'à 200°C, attribuée à l'évaporation d'eau, une perte brusque de 30%, associée à un pic exothermique à 413°C, qui correspond à la dégradation des espèces carbonées transformées en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, enfin, une petite perte de masse de 1,7% dans l'intervalle 600-700°C, qui pourrait être attribuée à la décomposition d'une phase intermédiaire. Faute de temps, nous n'avons pas pu entreprendre d'analyse par thermodiffraction des rayons X afin d'identifier cette phase intermédiaire. Le pic exothermique observé à 639°C peut être attribué à la décomposition de cette phase ou à la cristallisation de LATPO.

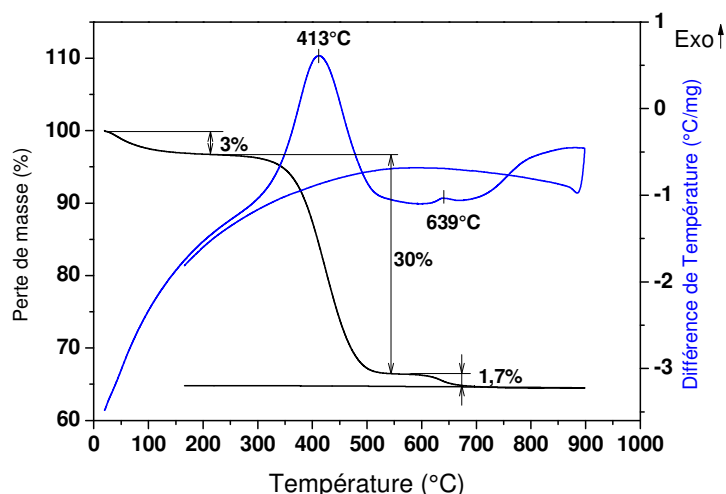


Figure IV-18 : Courbes ATD-TG du précurseur de LATPO synthétisé par la méthode microémulsion inverse (voie N°2)

Les traitements thermiques, à 700°C pendant 2 heures, des précurseurs ont permis d'obtenir la phase LATPO bien cristallisée (Figure IV-19) avec l'impureté  $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  pour les

deux voies de synthèses par microémulsion inverse. La 2<sup>ème</sup> voie permet de diminuer la quantité de  $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  d'après les diffractogrammes de rayons X. Le calcul de taille de domaine cristallisé par l'équation de Scherrer donne 40 nm, mais il est difficile d'isoler des pics correspondant à une seule contribution dans ce diffractogramme, donc ce calcul reste approximatif.

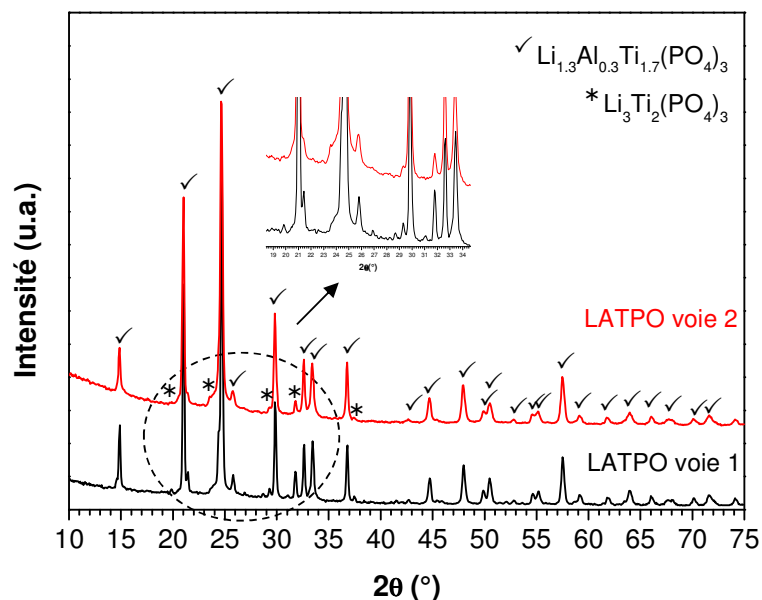


Figure IV-19 : Diffractogrammes de rayons X de LATPO synthétisés par voie microémulsion (traitement thermique à 700°C) N°1 et N°2.

#### 4.2.4 Microscopie électronique en transmission

L'étude de la morphologie et de la microstructure de LATPO 700°C N°2 par microscopie électronique en transmission (Figure IV-20) montre des tailles de particules comprises entre 60 et 200 nm. La taille de grains relativement grande peut être expliquée par le manque de stabilité des microémulsions. Il n'a pas été effectué de mesure des gouttelettes de phase aqueuse par diffusion dynamique de la lumière, mais nous pouvons supposer que, contrairement à la synthèse de LLTO, les nanoréacteurs, sièges de la réaction, n'ont pas été formés. D'autre part, sur les poudres qui ont été observées, la distribution de tailles semble moins étroite que ce qui avait été obtenu pour les poudres synthétisées par la méthode Pechini modifiée. En revanche, les particules semblent moins agglomérées entre elles, puisque nous observons moins d'amas.

Sur l'image centrale, on remarque bien la présence de stries sur le grain. Cela met en évidence la présence de défauts microstructuraux tels que des défauts d'empilement, comme ce qui avait été observé pour les composés issus de la méthode Pechini modifiée.

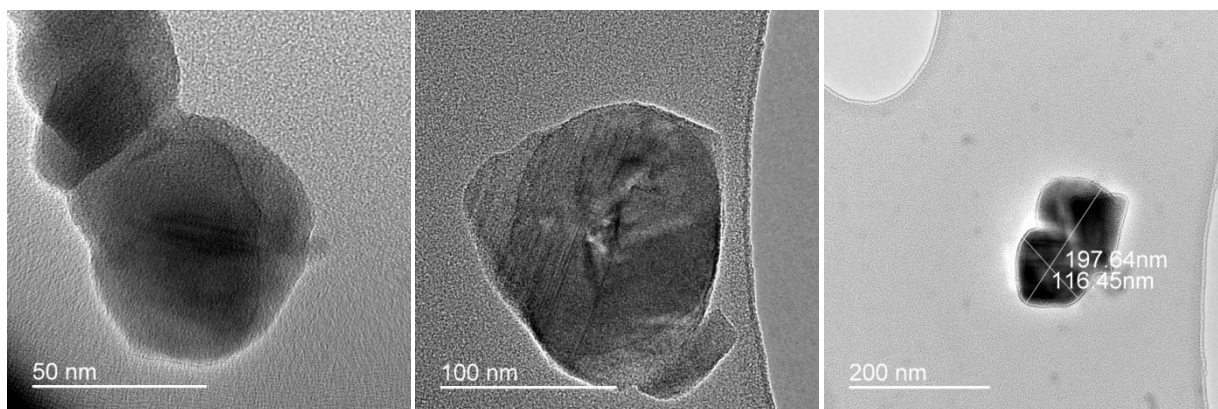


Figure IV-20 : Images MET des LATPO 700°C synthétisé par microémulsion (N°2)

### 4.3 Bilan du procédé de synthèse

La méthode de microémulsion inverse, qui n'avait jamais été tentée auparavant pour la synthèse de composés de cette famille, a permis d'obtenir des composés de type NASICON quasiment purs. Malgré les températures de traitement thermique assez basses qui ont été employées, les tailles de grains obtenues sont relativement élevées par rapport à ce qui avait été obtenu par la même voie de synthèse pour le composé LLTO.

## 5. Comparaison des poudres nanométriques et micrométriques

Certaines propriétés des poudres synthétisées par la méthode Pechini modifiée et par microémulsion inverse ont été comparées à celles des poudres obtenues par voie solide qui présentent des tailles de grains supérieures.

### 5.1 Etude par spectroscopie Raman

Cette étude a été réalisée sous la direction de Pr. Maria Luisa Sanjuan et de Dr. Alodia Orera à l'Institut des Sciences des Matériaux d'Aragon à Saragosse (CSIC ICMA). Elle s'est concentrée sur la comparaison entre les deux composés de type NASICON  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , chacun ayant été préparé selon deux voies : la méthode Pechini modifiée qui conduit à des tailles de grain relativement faibles (~10 nm) et la voie solide qui permet de préparer des poudres de taille plus importante (quelques  $\mu\text{m}$ ).

#### 5.1.1 Comparaison des composés $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ synthétisés par voie solide

La Figure IV-21 présente les spectres enregistrés, à température ambiante, pour les deux phases LTPO et LATPO synthétisées par voie solide.

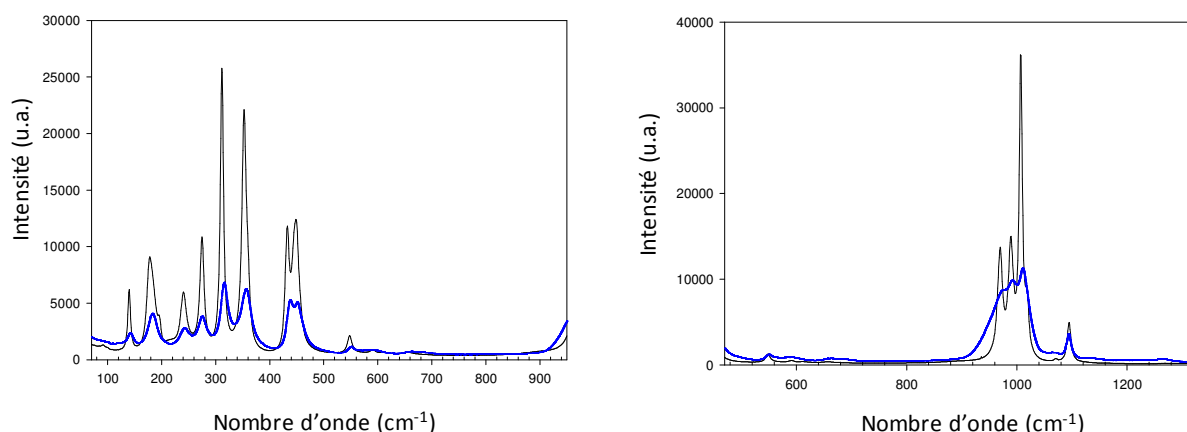


Figure IV-21 : Spectres Raman enregistrés pour les phases  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (noir) et  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (bleu) synthétisés par voie solide.

Les modes normaux de vibration du cristal peuvent être distingués en modes internes et externes. Au sein de la structure NASICON de type  $\text{MTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , les modes internes correspondent aux différents mouvements des tétraèdres  $\text{PO}_4$  tandis que les modes externes correspondent aux mouvements de translation du cation conducteur, du titane et des tétraèdres  $\text{PO}_4$  et aux mouvements de libration des groupements  $\text{PO}_4$ . Avec la substitution d'une partie des ions  $\text{Ti}^{4+}$  par les ions  $\text{Al}^{3+}$ , nous constatons un élargissement des raies du spectre ce qui peut être attribué à une distorsion des octaèdres  $\text{Ti}/\text{AlO}_6$  et des tétraèdres  $\text{PO}_4$  <sup>9</sup>.

### 5.1.2 Comparaison des composés $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ synthétisés par voies Pechini modifiée et solide

Les spectres enregistrés pour deux domaines de nombre d'onde sur les poudres LATPO synthétisées par chimie douce et par voie solide sont reconstitués sur la Figure IV-22.

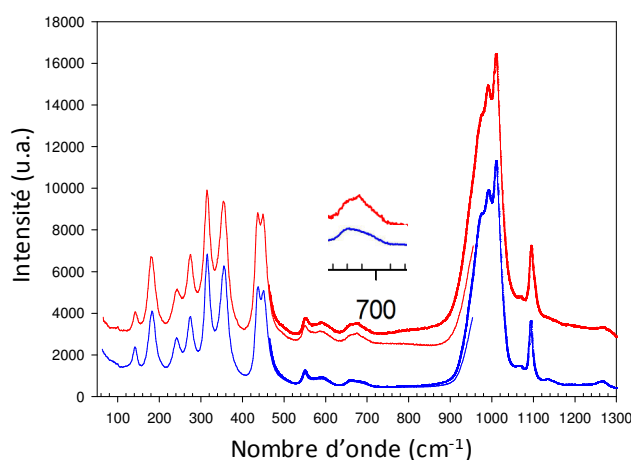


Figure IV-22 : Spectres Raman enregistrés pour la phase  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  synthétisée par chimie douce (rouge) et par voie solide (bleu).

Sur ces spectres, nous observons l'apparition d'un nouveau mode de vibration aux environs de  $690\text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon issu de la méthode Pechini modifiée. Cette bande n'est pas aussi visible dans le cas du composé  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  même quand celui-ci est synthétisé par chimie douce. De plus, des expériences réalisées en température sur  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  montrent que cette bande devient plus intense lorsque la température augmente. Ces premiers résultats suggèrent qu'elle peut être liée à une vibration du lithium. Il sera intéressant d'approfondir ces expériences dans le cadre d'une étude de la dynamique des porteurs de charge dans la structure NASICON et dans les poudres nanostructurées.

## 5.2 Réaction d'échange $\text{Li}^+/\text{H}^+$ en solution aqueuse

Ces expériences ont été réalisées afin d'examiner les comportements des poudres LATPO issues de différentes voies de synthèse vis-à-vis de l'eau ainsi que de les comparer à ce qui avait été observé pour les poudres LLTO.

### 5.2.1 Protocole d'échange, évolution du pH, dosage du lithium

Nous avons choisi de travailler avec les poudres LATPO synthétisées par voie solide (traitement thermique à  $1000^\circ\text{C}$ ), Pechini modifiée ( $700^\circ\text{C}$ ) et microémulsion ( $700^\circ\text{C}$ ). Le protocole employé est le même que pour les poudres LLTO : 50 mg de poudre ont été dispersés dans 20 mL d'eau distillée initialement à pH 6. L'évolution dans le temps du pH est suivie pour chacune des solutions et reportée sur le graphique de la Figure IV-23.

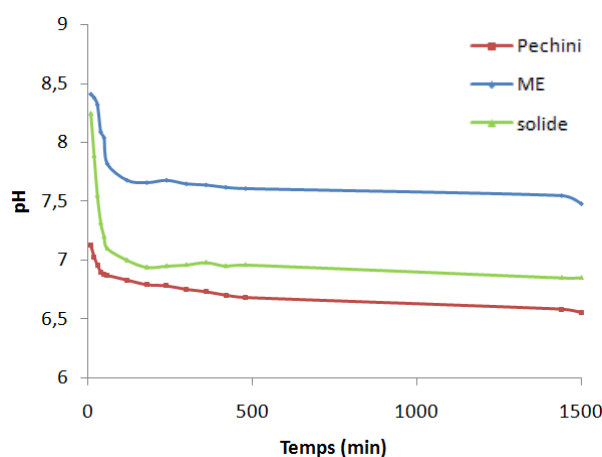
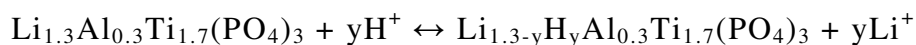


Figure IV-23 : Evolution du pH lors des échanges  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  des poudres LATPO synthétisées par la méthode Pechini modifiée, par microémulsion inverse (ME) et par voie solide.

Comme dans le cas du composé LLTO, nous observons une augmentation brusque du pH des l'ajout des poudres, même si celle-ci est nettement moins marquée. En effet alors que pour LLTO, le pH avait atteint une valeur supérieure à 10,5, la valeur maximale atteinte avec les

poudres LATPO est inférieure à 8.5. De même, la diminution puis la stabilisation dans le temps sont plus rapides et les valeurs approchent le pH neutre. Cela suggère que le taux d'échange topotactique  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  est moins important dans les poudres LATPO. D'autre part, ce phénomène ne semble pas dépendre de la taille des grains. En effet, les poudres issues de la méthode Pechini et de la microémulsion inverse qui présentaient des tailles de grain proches, donnent des courbes assez éloignées l'une de l'autre. Cela peut s'expliquer par une meilleure dispersion des particules dans le cas de la synthèse par microémulsion, comme l'avaient montré les images de microscopie électronique en transmission.

Les solutions d'échange et de rinçage récupérées après filtration et centrifugation ont été dosées par spectrophotométrie de flamme en suivant le même protocole que celui qui avait été appliqué pour les poudres LLTO. Les résultats obtenus pour chaque type de poudre sont regroupés dans le Tableau IV-2. La réaction d'échange partiel s'écrit selon la relation :



Le taux d'échange correspond au rapport entre la quantité de lithium dosée et la quantité de lithium qui devrait être présente dans la solution si l'échange avait été total.

*Tableau IV-2 : Résultats des dosages des solutions d'échange pour LATPO.*

Poudres	LATPO-Solide	LATPO-Pechini	LATPO-micro-émulsion
[Li+] $\text{mg.L}^{-1}$	0.60 (3)	0.85 (3)	1.00 (3)
Taux d'échange	5.1 %	7.2 %	8.5 %

Nous constatons que le taux d'échange calculé pour les poudres LATPO est nettement inférieur à ce qui avait été déterminé pour les poudres LLTO. En revanche, les quantités totales de lithium échangé par motif sont très proches. En effet, chaque motif de LLTO ( $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ ) contient 0.3 lithium, donc un taux d'échange de 28% équivaut à 0.084 lithium échangé. De même, chaque motif de LATPO ( $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ) contient 1.3 lithium et un taux d'échange de 7% équivaut à 0.091 lithium. D'autre part, dans les poudres LATPO, l'évolution des taux d'échange en fonction de la méthode de synthèse semble plus cohérente avec les tailles de grain observées, le taux le plus faible correspondant aux poudres issues de la voie solide.

### 5.2.2 Diffraction des rayons X et analyses thermiques

Tous les échantillons ont été séchés à l'air puis analysés par ATD-TG (Figure IV-24). Sur les courbes de thermogravimétrie, deux domaines sont mis en évidence. Le premier domaine autour de 100°C peut être attribué à la perte d'eau adsorbée en surface des poudres tandis que le

domaine autour de  $500^\circ\text{C}$  peut correspondre à une perte d'eau de constitution. Ce second phénomène montre qu'il y a bien eu un phénomène d'échange et que des ions  $\text{H}^+$  (ou  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) se sont insérés à l'intérieur des structures cristallines.

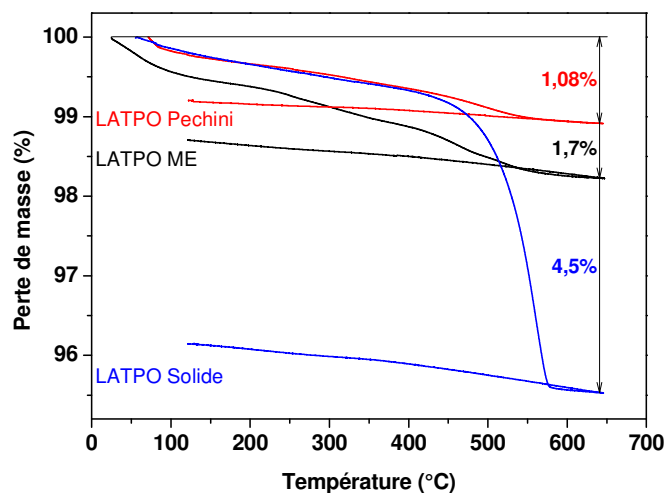


Figure IV-24: Comparaison des courbes de thermogravimétrie enregistrées après échanges pour les poudres LATPO obtenues par voies solide, Pechini et microémulsion.

Comme dans le cas de LLTO, ce sont les poudres issues de la synthèse par microémulsion inverse qui présentent la perte de masse la plus rapide. Ce phénomène pouvant être synonyme d'une plus grande surface spécifique des particules. En revanche, les pertes de masse totales ne sont pas cohérentes avec les résultats des dosages, il est cependant difficile de s'assurer que cette incohérence n'est pas liée à des séchages des poudres différents.

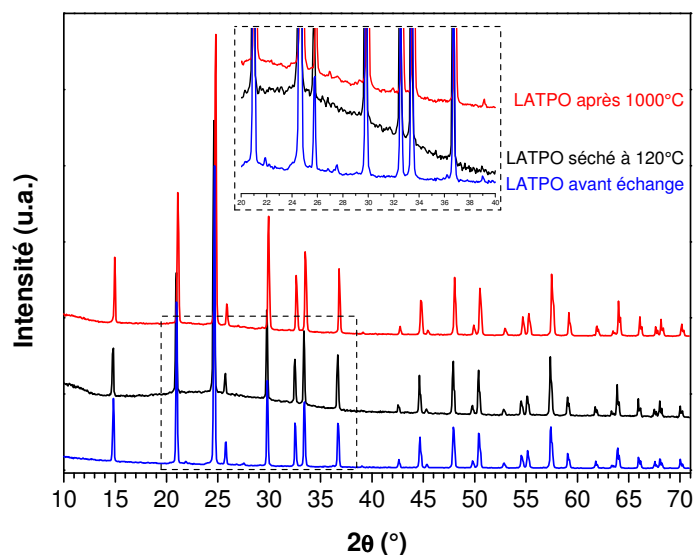


Figure IV-25 : Diffractogrammes des rayons X de LATPO synthétisé par voie solide avant l'échange et après l'échange dans l'eau puis séché à  $120^\circ\text{C}$  et traité thermiquement à  $1000^\circ\text{C}$ .

La Figure IV-25 présente les diffractogrammes de rayons X enregistrés sur les poudres LATPO issues de la synthèse par voie solide, avant et après échange, ainsi qu'après séchage et traitement thermique. On n'observe aucune modification significative sur les diffractogrammes. Ce résultat était attendu dans le cadre d'un échange topotactique pour lequel les ions  $\text{H}^+$  (ou  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) viennent substituer les ions  $\text{Li}^+$  sans modifier la structure NASICON.

### 5.2.3 Réaction d'échange en milieu acide

Afin de compléter cette étude, un essai d'échange, en milieu acide, des poudres issues de la voie solide a été entrepris en suivant le protocole établi pour LLTO par Boulant<sup>10</sup> : 700 mg de poudre ont été dispersés dans 100mL d'acide nitrique 6M et laissés sous agitation pendant 6 jours. Ensuite, la poudre a été séparée par centrifugation et séchée à 120°C. Le filtrat a été dosé par spectrophotométrie de flamme, tandis que la poudre a été analysée par spectroscopie infrarouge (Figure IV-26) et diffraction des rayons X (Figure IV-27).

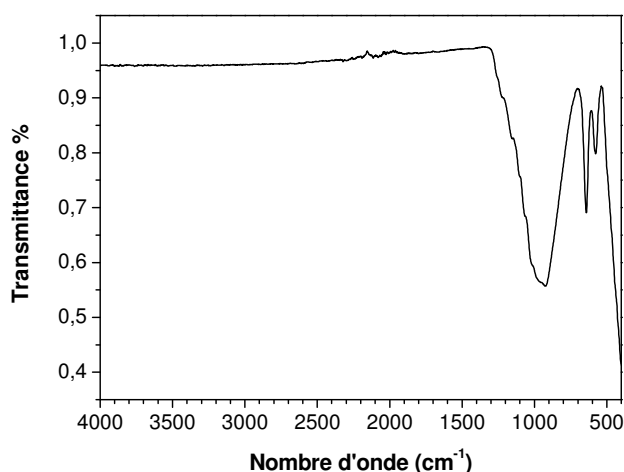


Figure IV-26 : Spectre FTIR de LATPO synthétisé par voie solide, séché à 120°C après l'échange dans  $\text{HNO}_3$  6M.

L'analyse IR a montré que la poudre de LATPO après l'échange dans l'acide nitrique ne présente pas de bande correspondant à la présence de fonctions organique ou d'eau. L'analyse par spectrophotométrie de flamme de la solution d'échange a montré  $[\text{Li}^+] = 7.31 \text{ mg.L}^{-1}$ , ce qui équivaut à 45% d'échange.

Ce résultat est confirmé par l'analyse de diffraction des rayons X et l'étude des pertes de masse. La poudre séchée à 120°C a été traitée thermiquement à 600°C pendant 1h. Elle a été pesée avant et après le traitement thermique et la perte de masse est de 1.6%. Un autre traitement thermique à 1000°C pendant 1h donne une perte de masse de 5.33%. Cela montre que la plus



grande perte a lieu après  $600^\circ\text{C}$ . Sur la Figure IV-27, nous observons que la poudre séchée après l'échange présente une partie amorphe qui se traduit par un bruit de fond bosselé. D'autre part, le traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$  conduit au composé LATPO sans changement structural par rapport à la poudre initiale, mais les raies sont un peu plus larges. Après le traitement thermique à  $1000^\circ\text{C}$ , nous observons l'apparition de  $\text{AlPO}_4$ . D'après Yoon et al.<sup>11</sup>, l'élimination d'ions  $\text{Li}^+$  entraîne un déséquilibre stœchiométrique au sein de la structure que les ions  $\text{Al}^{3+}$  ont tendance à quitter pour former  $\text{AlPO}_4$ .

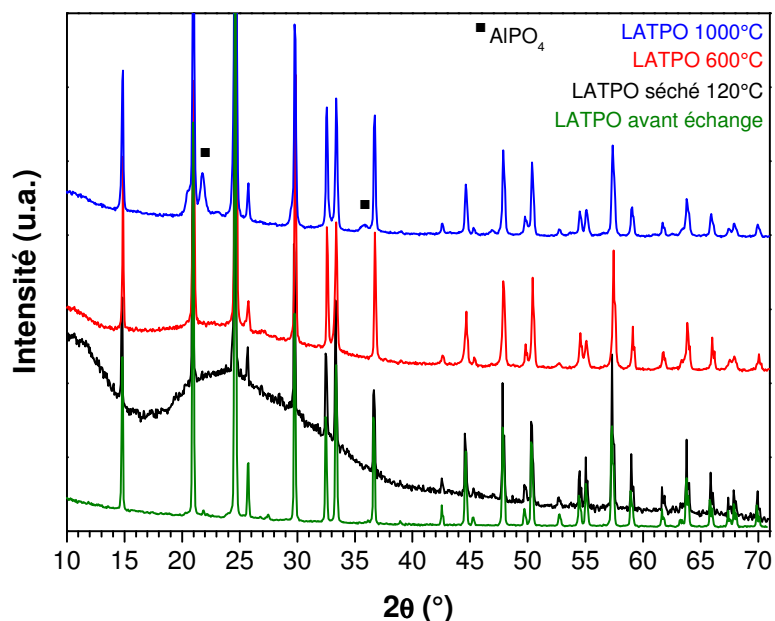


Figure IV-27 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X de LATPO échangé dans  $\text{HNO}_3$  6M : après l'échange et séché à  $120^\circ\text{C}$  ; traité thermiquement à  $600^\circ\text{C}$  et à  $1000^\circ\text{C}$ .

## 5.2.4 Conclusion sur les réactions d'échange

Les différentes expériences réalisées ont montré qu'un échange topotactique  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  a lieu au sein des poudres LATPO quand celles-ci sont dispersées dans l'eau ou en milieu acide. Il sera nécessaire de vérifier si cette réaction se produit également avec l'humidité de l'air et notamment, comme dans le cas de LLTO, s'il y a formation de carbonates de lithium. En effet, ce phénomène peut avoir une incidence importante lorsque les poudres sont stockées en atmosphère ambiante, notamment si les particules présentent des grandes surfaces spécifiques.

Pour les composés  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , les dosages du lithium contenu dans les filtrats ont montré que les taux d'échange sont plus importants lorsque les poudres sont issues de synthèses par chimie douce. D'autre part, ces taux sont nettement inférieurs à ce qui avait été

mesuré pour les poudres LLTO même si la quantité de lithium échangé par motif est quasiment identique.

Pour compléter cette étude, il serait intéressant de déterminer les sites cristallographiques qui favorisent l'échange. En effet, il semblerait que les propriétés de conduction ionique et d'échange topotactique sont étroitement liées. Or, si dans la phase LLTO, le lithium n'occupe qu'un seul type de site (les cages pérovskites), dans la structure NASICON de  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , les atomes de lithium sont répartis dans au moins deux sites. Ainsi, la détermination du ou des sites, sièges de la réaction d'échange, pourrait apporter des indications sur les chemins de diffusion au sein du matériau.

## Conclusion

Différentes voies de synthèse du composé  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  ont été présentées dans ce chapitre. Les poudres microstructurées de référence ont été préparées par voie solide avec activation par broyage planétaire, tandis que des méthodes de chimie douce, telles que la méthode Pechini modifiée, la méthode solvothermale ou la microémulsion inverse ont permis d'obtenir des échantillons nanostructurés, quasiment purs, avec des taux de phase amorphe nuls. Cependant, contrairement à ce qui avait été obtenu pour les poudres LLTO et malgré l'utilisation de basses températures de traitement thermique, les tailles de grains restent relativement élevées (100-200 nm). De plus, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission ont mis en évidence des défauts microstructuraux tels que des défauts d'empilement.

Certaines propriétés des poudres issues des différentes voies de synthèse ont été comparées. La spectroscopie Raman a mis en évidence une bande dont l'intensité est plus importante dans le cas des composés nanostructurés, et qui peut être attribuée à une vibration du lithium. Les tests de réactivité des poudres dans l'eau et en milieu acide ont révélé des taux d'échange topotactique relativement faibles, dont la valeur dépend de la taille des poudres.

Pour les études électrochimiques qui seront présentées dans le chapitre V, nous avons sélectionné les meilleurs échantillons qui ont été obtenus par :

- 1) Méthode Pechini modifiée, traitement thermique à 350°C 10h pour obtenir le précurseur puis traitement thermique à 700°C 2h. Taille de grain : 100-150 nm.
- 2) Microémulsion : à partir d'acétylacétonate de titane, de nitrate de lithium  $\text{LiNO}_3$ , de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et de dihydrogénophosphate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , en utilisant le Triton X-100 comme surfactant, le butanol comme co-surfactant, le cyclohexane comme huile et l'ammoniaque en tant qu'agent précipitant ; traitement thermique à 350°C 10h pour obtenir le précurseur puis traitement thermique à 700°C 2h. Taille de grain : 60-200 nm.

## Références

- (1) Kosova, N. V.; Devyatkina, E. T.; Stepanov, a. P.; Buzlukov, a. L. *Ionics (Kiel)*. **2008**, *14*, 303–311.
- (2) Arbi, K.; Paris, M. A.; Sanz, J. **2006**, *3*, 6454–6457.
- (3) Mariappan, C. R.; Galven, C.; Crosnier-Lopez, M.-P.; Le Berre, F.; Bohnke, O. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 450–456.
- (4) Bish, D. L.; Post, J. E., Reviews in mineralogy, Mineralogical society of america, **1989**, 20.
- (5) Skapin, S. D.; Sondi, I. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *347*, 221–226.
- (6) Larcher, D.; Sudant, G.; Patrice, R.; Tarascon, J.-M. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3543–3551.
- (7) Joseyphus, R. J.; Jeyadevan, B. *J. Phys. Chem. Solids* **2011**, *72*, 1212–1217.
- (8) Olivante L.V., Materials Science Research Trends, Ed. Nova Publishers, 2008; p. 352.
- (9) Cretin, M.; Fabry, P.; Abello, L. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1995**, *15*, 1149–1156.
- (10) Boulant, A. Contribution à la caractérisation de poudres micro et nanostructurées de  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_3$  par RMN  $^1\text{H}$  et  $^7\text{Li}$ . Importance de l'échange ionique  $\text{Li}^+/\text{H}^+$ , Thèse, Université du Maine, 2009.
- (11) Yoon, Y.; Kim, J.; Park, C.; Shin, D. *J. Ceram. Process. Res.* **2013**, *14*, 563–566.



# Chapitre V

## Mise en forme, frittage et propriétés électriques de LLTO et LATPO

Ce chapitre présente les premiers résultats de l'étude des propriétés de conduction ionique des phases  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  et  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  nanostructurées. Une attention particulière a été portée à l'étape de frittage des échantillons afin d'obtenir des céramiques relativement denses tout en préservant le plus possible la taille des grains. Les conductivités ioniques ont été mesurées par spectroscopie d'impédance complexe. Les comportements des poudres issues des différentes voies de synthèse sont comparés.



## 1. Préparation préalable des échantillons

### 1.1 Mise en forme des céramiques

Les mesures de propriétés électriques nécessitent des échantillons homogènes, de densité relative élevée et ne présentant pas de microfissures. Or, la mise en forme et le frittage de céramiques sont des étapes difficiles lorsque nous étudions des composés nanostructurés, et plus particulièrement si ceux-ci se présentent sous forme de poudres agglomérées. C'est pourquoi nous nous sommes d'abord focalisés sur cette étape cruciale.

Les échantillons destinés aux mesures dilatométriques et électriques ont été préparés sous formes de pastilles. Les poudres sont d'abord broyées à la main dans un mortier en agate puis compactées dans des moules de 3 ou 5 mm par pressage uniaxial, sous une pression pouvant atteindre 4000 bars. Les pastilles ainsi formées sont ensuite placées dans un ballon de baudruche vidé d'air pour subir un pressage isostatique sous environ 4500 bars.

Certaines pastilles sont très fragiles et présentent des microfissures perpendiculaires à l'axe de pressage malgré l'utilisation de pressions relativement faibles (1000-2000 bars). Dans certains cas nous avons donc ajouté, aux poudres de départ, quelques gouttes d'alcool polyvinylique. Celui-ci permet de maintenir les grains de poudre liés entre eux au cours des étapes de pressage. Il est ensuite éliminé par recuit progressif des échantillons jusqu'à 500°C.

### 1.2 Calculs de densité relative

La densité relative, ou taux de compacité, des pastilles est calculée après chaque étape à partir de l'équation :

$$C = \frac{\rho_{réelle}}{\rho_{théorique}}$$

Où C – taux de compacité [%] ;

$\rho_{réelle}$  – masse volumique réelle [ $\text{g.cm}^{-3}$ ], calculée à partir de la masse et des dimensions de la pastille  $\rho_{réelle} = \frac{m}{V}$  ;

m – masse de la pastille [g] ;

V – volume de la pastille [ $\text{cm}^3$ ] ,  $V = \pi \cdot l \cdot \frac{D^2}{4}$ , où l est l'épaisseur et D le diamètre ;

$\rho_{théo}$  – masse volumique théorique [ $\text{g.cm}^{-3}$ ] ;  $\rho_{théorique} = \frac{Z \cdot M}{N_a \cdot V_{maille}}$  ;

Z – nombre de motifs par maille ; M – masse molaire ;  $N_a$  – nombre d'Avogadro ;



$V_{\text{maille}}$  – volume de maille.

Les masses volumiques théoriques des composés  $\text{Li}_{0,3}\text{La}_{0,57}\text{TiO}_3$  et  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  sont :  $\rho_{\text{LLTO}} = 5.060 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $\rho_{\text{LATPO}} = 2.932 \text{ g.cm}^{-3}$ .

## 2. Composé $\text{Li}_{0,3}\text{La}_{0,57}\text{TiO}_3$ (LLTO)

Souhaitant étudier les comportements des poudres issues des différentes voies de synthèse, nous avons d'abord cherché les conditions de frittage qui permettraient d'obtenir les échantillons les plus denses possible. Les deux techniques de frittage qui ont été utilisées car elles étaient assez simples de mise en œuvre au laboratoire, sont le frittage classique et le frittage flash.

### 2.1 Comparaison des poudres issues de la voie solide, de la méthode Pechini modifiée et de la microémulsion inverse.

Ce travail a fait l'objet du stage de Master I de Vladyslav Tezyk. Les poudres issues des trois procédés de synthèse ont été traitées puis caractérisées dans des conditions identiques.

#### 2.1.1 Mesures dilatométriques

Les mesures ont été effectuées sous air, entre  $20^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$ , sur des échantillons cylindriques de poudres issues des synthèses par voie Pechini modifiée, par microémulsion inverse et par voie solide. Les courbes enregistrées sont présentées en Figure V-1.

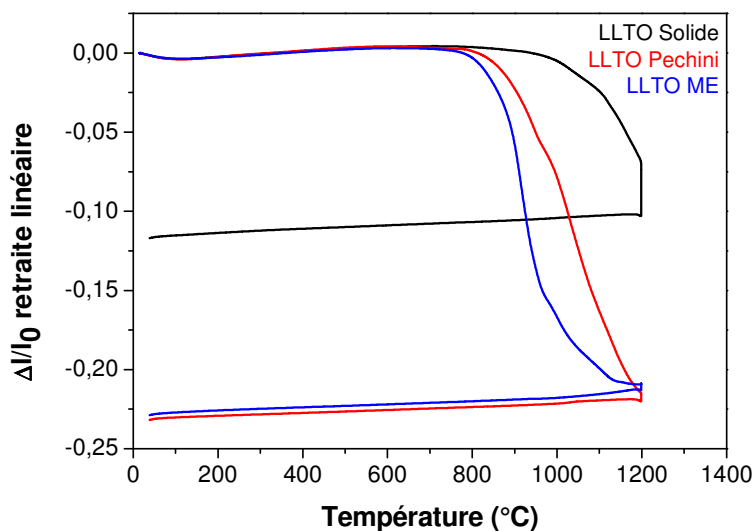


Figure V-1 : Courbes d'analyse dilatométrique de LLTO préparé par voie solide (noir), méthode Pechini modifiée (rouge) et microémulsion (bleu).

La dilatométrie mesure l'évolution de l'épaisseur  $l$  de l'échantillon (on trace en réalité  $\Delta l/l_0$ ) en fonction de la température. Sur les courbes, nous remarquons d'abord une légère augmentation de  $\Delta l/l_0$  qui est due au phénomène d'expansion thermique. Nous observons ensuite une brusque diminution qui correspond au frittage de la poudre. L'extrapolation du point d'inflexion correspond à la température de début de frittage tandis que le maximum d'inflexion (dérivée maximale) de la pente peut être attribué à la température à laquelle le frittage est le plus rapide.

Les poudres issues des trois techniques de synthèse conduisent à des courbes assez différentes. Les températures de début de frittage déterminées sont 810°C pour l'échantillon issu de la microémulsion, 840°C pour celui issu de la méthode Pechini modifiée et 1020°C pour celui issu de la voie solide. On remarque également que la pente correspondant à la zone de frittage la plus rapide pour le composé synthétisé par la méthode Pechini présente deux domaines qui peuvent s'expliquer par deux processus de densification successifs.

La méthode de synthèse a donc une influence sur le processus de densification, les méthodes de chimie douce, qui donnent des poudres de petites tailles, permettant ainsi d'abaisser la température de début de frittage.

### **2.1.2 Procédés de densification**

Le frittage classique consiste en un traitement thermique des céramiques au cours duquel les grains de poudre vont croître et se souder entre eux pour ainsi éliminer un maximum de porosité au sein de l'échantillon. Cette technique de frittage, qui implique plusieurs processus activés par la température, n'est donc normalement pas favorable à la préservation des tailles de grain nanométriques.

Pour procéder à un frittage flash, nous introduisons l'échantillon directement dans un four à haute température (supérieure à la température de début de frittage) puis nous effectuons une trempe à l'air après seulement quelques minutes. Avec cette technique, le temps très court du traitement thermique doit limiter le processus de croissance des grains (notamment lors de la montée en température) ainsi que les phénomènes chimiques de faible cinétique comme la décomposition du matériau.

Pour la suite des expériences, nous avons choisi deux températures de frittage classique : 1100°C (pour un traitement d'1h) qui correspond à la température de frittage le plus rapide et 850°C (pour un traitement de 10h) qui correspond à la température de début de frittage des poudres préparées par voie liquide. Enfin, nous avons décidé de tester le frittage flash à 1200°C, température supérieure à celle du frittage classique.

### 2.1.3 Taille de grain

Après les essais de frittage, des diffractogrammes de rayons X sont enregistrés directement sur les pastilles afin de vérifier qu'il n'y a pas d'apparition d'impuretés et d'estimer l'évolution de la taille des grains grâce à l'équation de Scherrer.

Les zones des diffractogrammes de rayons X correspondant à la raie la plus intense qui nous ont permis de calculer les tailles de grains sont présentées en Figure V-2.

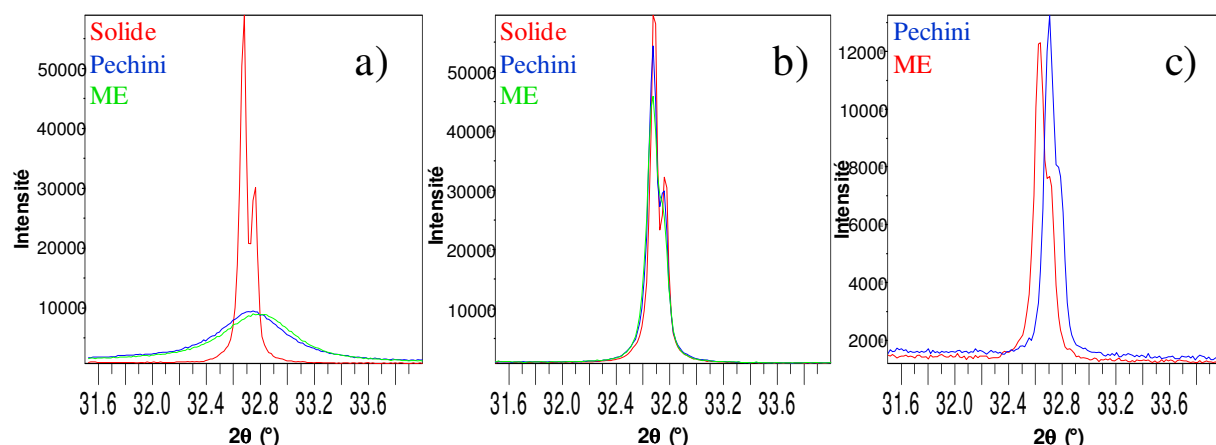


Figure V-2 : Comparaison de pics issus de diffractogrammes enregistrés pour : a) LLTO après les synthèses; b) LLTO après le frittage à 1100°C; c) LLTO après le frittage flash.

Nous observons qu'au cours du frittage la raie de LLTO, préparé par voie classique n'est pas trop modifiée. En revanche, celles correspondant aux poudres issues des deux méthodes de chimie douce sont devenues beaucoup plus étroites ce qui indique une croissance des domaines cristallins. Les tailles de grains ont été calculées à l'aide du logiciel Fullprof. Les résultats de ces calculs ainsi que les taux de compacité sont présentés dans le Tableau V-1.

Tableau V-1 : Tailles de grain et taux de compacité de pastilles LLTO frittées par les méthodes classique et flash.

Température de frittage	Nom	Taux de compacité avant le frittage, %	Taux de compacité après le frittage, %	Taille de grain avant le frittage, nm	Taille de grain après le frittage, nm
1100 °C	Solide	77	84	338	>1000
	Pechini	54	96	29	~420
	ME	51	88	28	~215
Flash	Pechini	53	92	29	~300
	ME	47	90	28	~280

Selon ces résultats nous pouvons constater que, quelle que soit la méthode de frittage utilisée, la croissance des grains est importante. D'autre part, nous notons que la taille de grain semble avoir une influence sur la compacité finale avec un frittage plus efficace à partir des nanopoudres. Nous remarquons enfin que le frittage flash ne semble pas limiter la croissance des grains très efficacement malgré le temps de recuit très court.

### 2.1.4 Mesures de conductivités ioniques

Les mesures de conductivité ont été réalisées par spectroscopie d'impédance avec les électrodes en platine à température ambiante, sous air sec. Un exemple de diagramme d'impédance est présenté en Figure V-3.

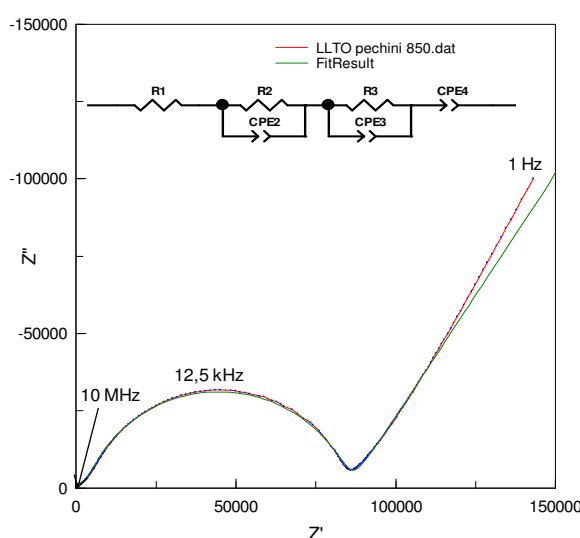


Figure V-3 : Spectre d'impédance enregistré à  $T_{amb.}$  pour le composé LLTO issu de la méthode Pechini modifiée et fritté à 850°C, circuit électrique équivalent.

Les diagrammes d'impédance, notamment pour les poudres issues de synthèses par chimie douce, indiquent l'existence de trois contributions à la résistance totale mesurée. Nous les attribuons aux grains, aux joints de grains et aux agglomérats, ces deux derniers n'étant pas toujours distinguables. Nous avons donc déterminé la résistance totale du système et celle des grains à partir de chaque diagramme enregistré. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau V-12. Nous observons que le meilleur résultat est obtenu pour LLTO synthétisé par la méthode Pechini et correspond aux conductivités reportées dans plusieurs publications<sup>1</sup>. Les valeurs mesurées par spectroscopie d'impédance montrent aussi que la conductivité des grains reste du même ordre de grandeur quels que soient le type de poudres de départ ou la méthode de frittage. Enfin, nous constatons que la conductivité totale la plus élevée a été obtenue pour l'échantillon le moins dense. Ce résultat semble paradoxal et devra être vérifié tandis qu'une

observation de la pastille par microscopie électronique à balayage pourrait permettre de mettre en évidence un arrangement spécifique des porosités qui expliquerait ce phénomène.

*Tableau V-2 : Résultats des mesures de conductivité ionique par spectroscopie d'impédance pour les pastilles LLTO préparées par différentes méthodes.*

Température de frittage	Nom	Taux de compacité après le frittage, %	Conductivité de grain, S.cm <sup>-1</sup>	Conductivité totale, S.cm <sup>-1</sup>
<b>1100°C</b>	Solide	84	$7.10^{-4}$	$2.10^{-6}$
	Pechini	96	$1.10^{-3}$	$2.10^{-6}$
	ME	88	$6.10^{-4}$	$1.10^{-7}$
<b>850°C</b>	Solide	76	$7.10^{-5}$	$1.10^{-7}$
	Pechini	61	$1.10^{-3}$	$2.10^{-5}$
<b>Flash</b>	Pechini	92	$1.10^{-3}$	$6.10^{-6}$
	ME	90	$8.10^{-4}$	$8.10^{-7}$

A partir de ces résultats, même si nous avons déjà pu remarquer que les procédés de synthèse et de frittage ne semblent pas avoir d'influence significative sur les propriétés de grain (bulk) qui sont proches des valeurs trouvées dans la littérature<sup>1</sup>, nous n'avons pas réellement pu déterminer l'influence de la taille des grains sur la conductivité puisque nous n'avons pas réussi à limiter efficacement leur croissance au cours du frittage.

## 2.2 Etude du composé LLTO synthétisé par microémulsion

L'échantillon LLTO préparé par microémulsion a fait l'objet d'une étude plus approfondie afin de déterminer les paramètres favorisant la densification des céramiques tout en préservant la taille des grains. Nous avons notamment étudié l'influence du temps et de la température de frittage flash sur les propriétés de conduction.

Nous avons d'abord réalisé des images de microscopie électronique à balayage sur deux échantillons de référence. Le premier est la poudre synthétisée par microémulsion à 700°C et n'ayant subi aucun traitement thermique ultérieur (Figure V-4). Le second est la pastille issue de l'expérience de dilatométrie réalisée à 1200°C. Sa densité relative est égale à 87% (Figure V-5).

Nous constatons, comme c'est souvent le cas pour des composés issus de synthèses par chimie douce, qu'avant l'étape de frittage les pastilles consistent en des assemblages relativement compacts de poudres très fines agglomérées entre elles.

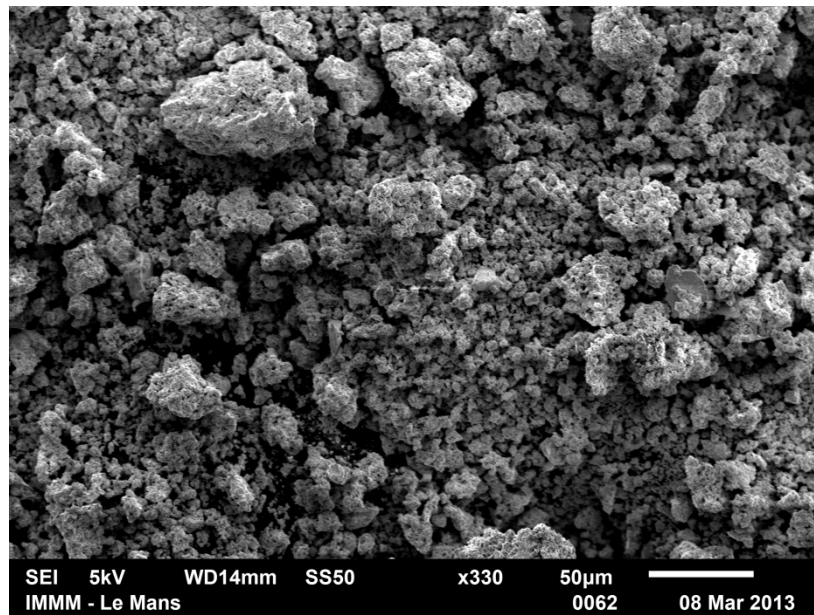


Figure V-4 : Image MEB de la poudre LLTO ME synthétisée à 700°C 2h.

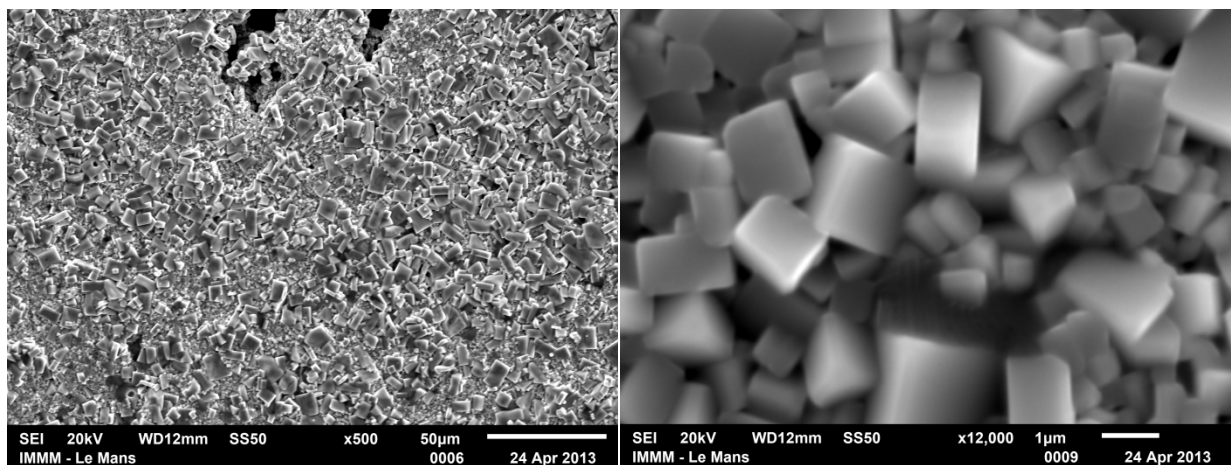


Figure V-5 : Images MEB de la pastille LLTO ME après dilatométrie à 1200°C pendant 2h.

Les images de la pastille frittée à 1200°C mettent en évidence la croissance des grains. Ceux-ci sont de formes quasi-cubiques et de tailles comprises entre 0.7  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ . Sur l'image de droite, nous observons également que les grains se sont soudés entre eux.

Cette première étude montre bien que le processus de frittage classique est basé sur les phénomènes de croissance des grains et de soudure entre eux. Dans le but de préserver les tailles des grains, il est donc nécessaire de favoriser leur rapprochement tout en limitant leur croissance.

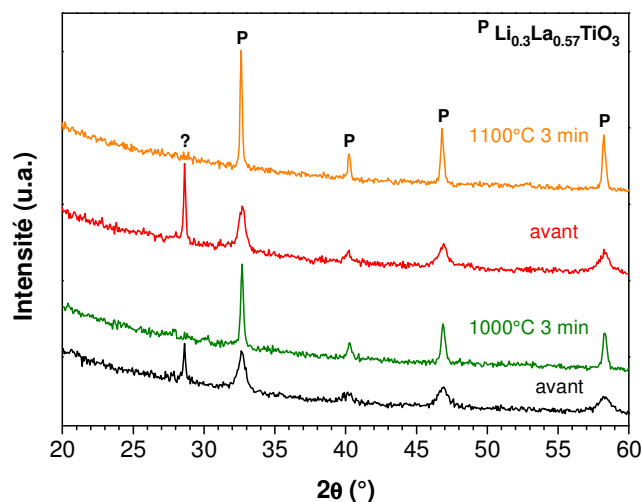
### 2.2.1 Frittage flash

Une série de frittages avec différentes conditions de températures et de temps de traitement thermique a été effectuée. Les pastilles de départ sont pressées dans un moule de 3 mm de diamètre sous environ 2500 bars avant de subir un pressage isostatique sous 4500 bars. Les expériences réalisées sont résumées dans le Tableau V-3.

*Tableau V-3 : Résumé des essais de frittage flash réalisés sur des pastilles LLTO issues de la microémulsion.*

Nom d'échantillon	Taux de compacité avant le frittage, %	Température, °C	Temps, min	Taux de compacité après le frittage, %
1LME	58	900	30	78
2LME	48	950	4	64
3LME	53	1000	3	80
4LME	52	1000	4	85
5LME	51	1000	5	87
6LME	49	1100	3	90

Pour les échantillons frittés 3 minutes à 1000°C et 1100°C, des diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés sur les pastilles avant et après le frittage (Figure V-6).



*Figure V-6 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X de pastilles LLTO ME frittées à 1000°C et 1100°C 3 min.*

Ces diffractogrammes ne mettent aucune transition de phase en évidence, cependant la diminution des largeurs de raie indique qu'il y a eu croissance des grains, et que celle-ci est logiquement plus importante pour le frittage à 1100°C. Le pic observé à 28°, pour les deux

pastilles avant le frittage, n'a pas pu être identifié mais il n'appartient pas à LLTO. Nous l'avons attribué à une impureté présente dans les ballons de boudruche utilisés lors du pressage isostatique. Cette impureté disparaît après le traitement thermique.

## 2.2.2 Mesures de conductivités ioniques

Les mesures d'impédance complexe ont été réalisées sur toutes les pastilles présentées dans le Tableau V-3 et comparées avec les résultats obtenus pour un échantillon LLTO issu de la voie solide présentant un taux de compacité de 93%. Les spectres ont été enregistrés à la faculté de physique de l'Université de Vilnius par Dr. Tomas Šalkus, qui dispose d'instruments permettant d'atteindre des fréquences très élevées, entre 3 GHz et 1 Hz. Ces expériences permettent de mieux définir les phénomènes observés à hautes fréquences, notamment pour la contribution des grains. Le domaine de températures entre 300 et 760 K a été exploré avec des enregistrements tous les 20 K.

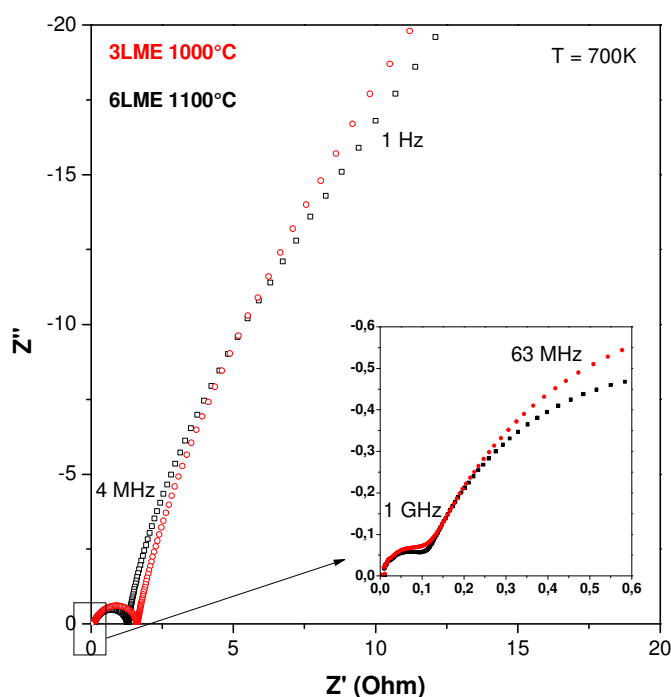


Figure V-7 : Spectres d'impédance complexe enregistrés à 700 K pour les pastilles 3LME (1000°C 3 min) et 6LME (1100°C 3 min).

Les spectres des pastilles frittées à 1000 et 1100°C pendant 3 minutes ont des profils très similaires. Des modèles électriques équivalents parallèles R//CPE ont été utilisés pour déterminer les contributions de grain et de joints de grains.

La Figure V-8 présente l'évolution de la conductivité de grain,  $\sigma_g$ , en fonction de la température selon un tracé de type Arrhenius.



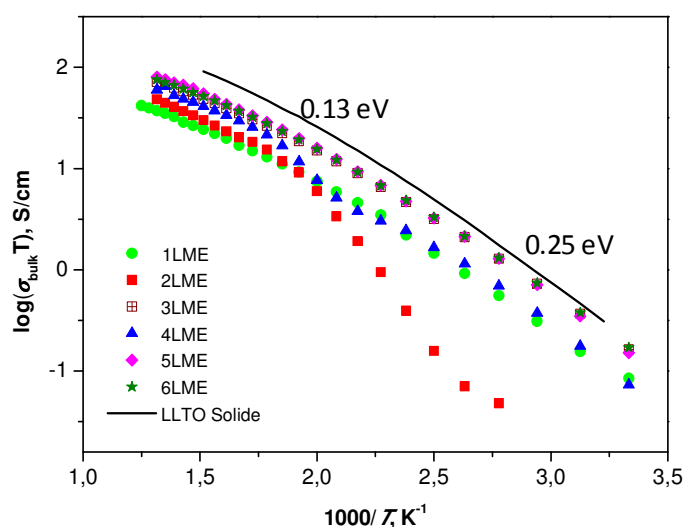


Figure V-8 : Tracés, selon Arrhenius, de l'évolution avec la température des conductivités de grain de pastilles LLTO ME densifiées selon différentes conditions de frittage flash et LLTO de référence, obtenu par voie solide.

Nous observons que pour les échantillons frittés à haute température, les conductivités sont très proches des résultats obtenus pour le composé référence LLTO issu de la voie solide et densifié par frittage classique. Elles restent tout de même légèrement inférieures. L'échantillon 2LME, fritté à 950°C pendant 4 minutes, est très différent des autres, probablement à cause du faible taux de compacité obtenu (seulement 64%). De manière surprenante, l'échantillon 4LME, fritté 4 minutes à 1000°C, est également différent malgré une densité relative assez élevée (85%). Enfin, si les conductivités de grain des échantillons 3LME, 5LME et 6LME sont identiques à basses températures, elles se différencient légèrement à hautes températures (Figure V-9).

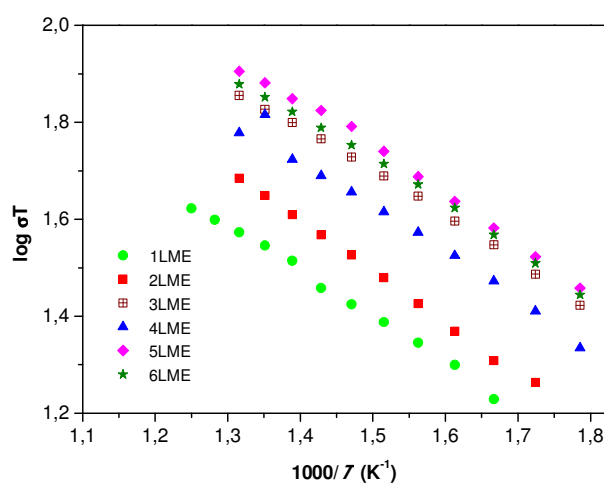


Figure V-9 : Tracés, selon Arrhenius, de l'évolution de la conductivité de grain des pastilles LLTO ME à hautes températures.

L'évolution en fonction de la température des conductivités de joints de grains, déterminées à partir des spectres d'impédance, est présentée en Figure V-10.

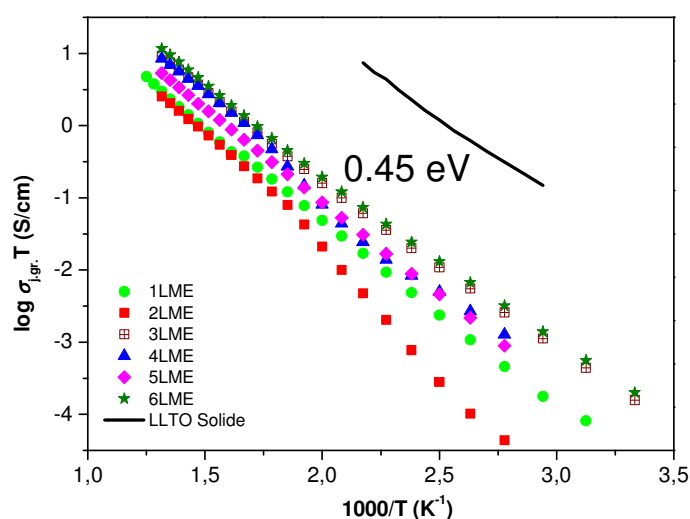


Figure V-10 : Tracés, selon Arrhenius, de l'évolution avec la température des conductivités de joints de grains de pastilles LLTO ME densifiées selon différentes conditions de frittage flash et LLTO de référence, obtenu par voie solide.

Nous constatons sur ce tracé que les conductivités de joints de grains obtenues pour les échantillons issus de la synthèse par microémulsion, densifiés par frittage flash, sont inférieures d'environ 2 ordres de grandeur à celles qui avaient été déterminées pour le composé référence.

Ces mesures ont donc montré que la nanostructuration des échantillons, grâce à la synthèse par microémulsion inverse, ne permet pas d'améliorer les propriétés de conduction des grains, celles-ci étant même légèrement inférieures aux valeurs de référence. De plus, la conductivité des joints de grains est quant à elle significativement diminuée, entraînant ainsi des conductivités totales des céramiques inférieures à ce qui avait été obtenu pour LLTO synthétisé par voie solide et densifié par frittage classique.

Néanmoins, il faut noter que les valeurs de densités relatives montrent que les échantillons présentent encore des porosités qui peuvent avoir un rôle important quant à la détermination des propriétés des céramiques.

### 2.2.3 Analyse par microscopie électronique à balayage

Pour essayer de comprendre ces résultats, nous nous sommes intéressés à la morphologie des échantillons. Les pastilles, mesurées par spectroscopie d'impédance complexe, ont été ensuite analysées par microscopie électronique à balayage (Figures V-11, V-12 et V-13).

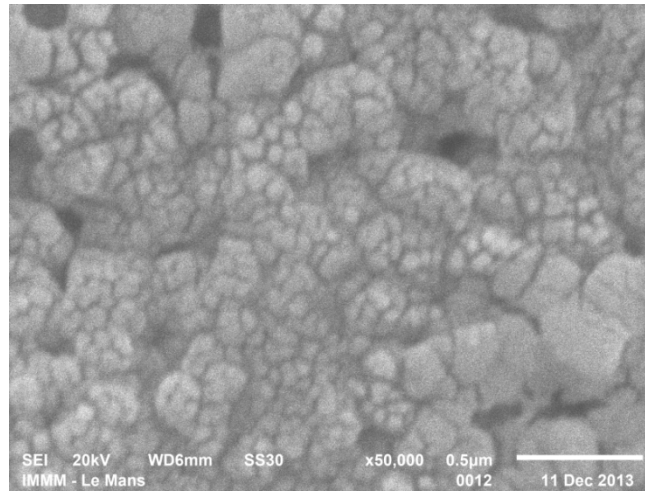


Figure V-11 : Image MEB de la pastille LLTO ME frittée à 900°C, 30 minutes ( $C = 78\%$ ).

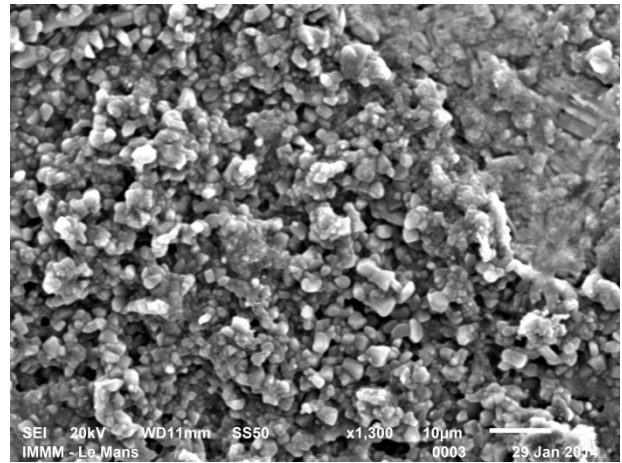
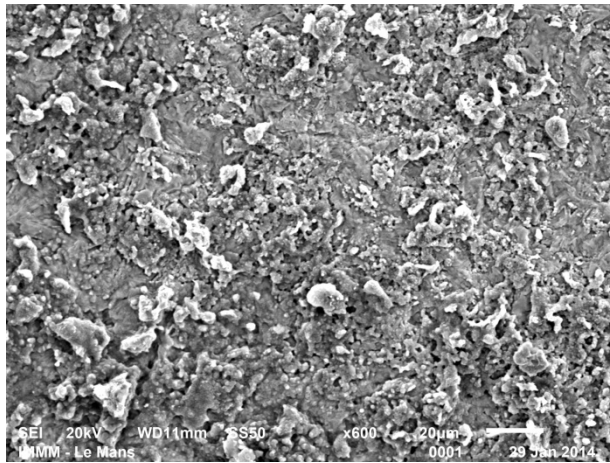


Figure V-12 : Images MEB de la pastille LLTO ME frittée à 1000°C, 5 minutes ( $C = 87\%$ ).

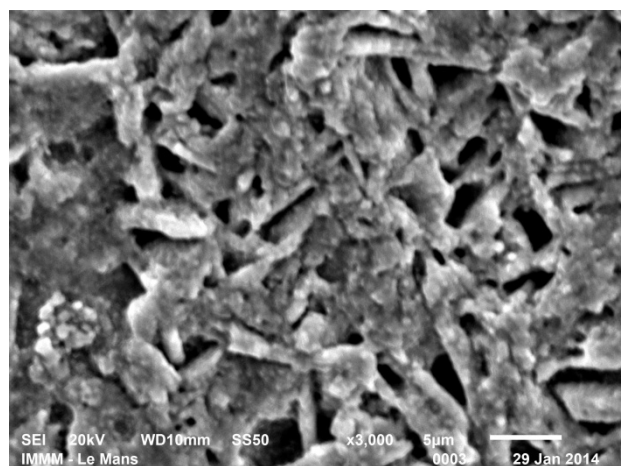
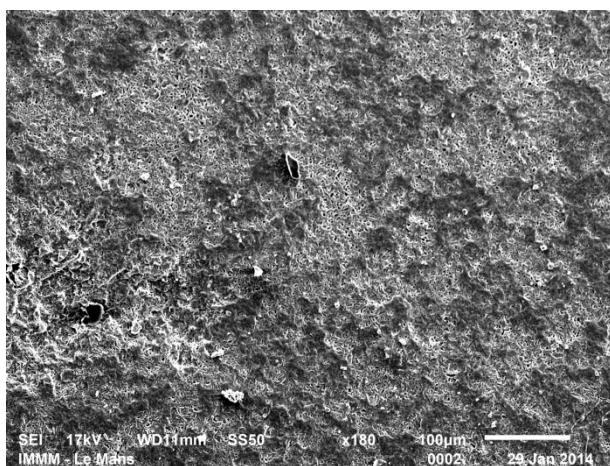


Figure V-13 : Images MEB de la pastille LLTO ME frittée à 1100°C, 3 minutes ( $C = 90\%$ ).

Sur la Figure V-11, pour la pastille frittée à 900°C, nous observons des amas de grains de tailles relativement faibles. En revanche, comme le montrent les Figures V-12 et V-13, les frittages flash à des températures supérieures ou égales à 1000°C, même pour des temps de traitement très courts, ne permettent pas de limiter efficacement la croissance des grains. De plus, nous observons la présence de porosités sur l'ensemble des échantillons. Toutefois, dans le cas de la Figure V-13, la porosité semble être bien plus importante sur l'image que celle mesurée précédemment ( $C = 90\%$ ). Il faudrait donc s'assurer que ce ne sont pas des croissances de surface qui se sont formées lors des mesures en température. Il faudrait alors compléter cette étude par l'observation de surfaces de pastilles polies. Une révélation des joints de grains, par traitement thermique ou acide, serait également intéressante.

## 2.3 Autres procédés de frittage

Comme nous l'avons déjà observé, la nature et la proportion des joints de grains dans les électrolytes céramiques peuvent avoir un effet dramatique sur les propriétés, notamment électriques, de ceux-ci. Nous avons donc cherché différents moyens de réduire leur contribution défavorable à la conductivité totale des échantillons.

Différentes idées ont été testées :

- ✓ « Nettoyer » les surfaces des grains et ainsi rendre les interfaces grains/joints de grains moins bloquantes au passage des ions, par ajout d'agents de frittage.
- ✓ Rendre les joints de grains plus conducteurs, ou tout du moins, moins résistants par ajout de fondants, de composés polymères...
- ✓ Mélanger des poudres de granulométries différentes, ainsi les plus petits grains pourraient venir combler les espaces laissés libres entre les plus gros.

Afin de comparer les effets des différentes procédures de mise en forme et de frittage que nous avons utilisées, nous avons choisi d'effectuer l'ensemble de nos tests avec une poudre issue d'un seul type de synthèse : la méthode Pechini modifiée suivie d'un traitement thermique à 700°C.

### 2.3.1 Ajout de $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  a été cité dans plusieurs articles comme un agent de frittage<sup>2</sup>, notamment pour les systèmes issus de synthèses par chimie douce et dont les grains peuvent présenter certaines « impuretés » en surface<sup>3</sup>. Nous avons donc décidé de le tester sur nos poudres, pour différentes proportions et pour différents temps de mélange par broyage.

$\text{TiO}_2$  a donc été ajouté à la poudre de LLTO (5 et 10% en masse). Le mélange a ensuite été placé dans une jarre de broyeur planétaire et recouvert d'éthanol. Après des temps de broyage de 10 ou 20 minutes, l'éthanol a été évaporé à l'air. A partir de ces mélanges nous avons préparé des pastilles de 5 mm de diamètre par pressage uniaxial et isostatique. Un frittage flash a ensuite été réalisé pendant 3 minutes à  $1100^\circ\text{C}$ . Les taux de compacité obtenus sont de l'ordre de 90%.

Pour déterminer les propriétés de conduction des différents échantillons nous avons mesuré la résistivité des pastilles par spectroscopie d'impédance complexe. Les mesures ont été effectuées à température ambiante puis entre 400 et 850 K. La Figure V-14 présente des diagrammes d'impédance enregistrés à différentes températures. Comme attendu, la résistance diminue avec l'augmentation de la température. Plusieurs contributions sont observées.

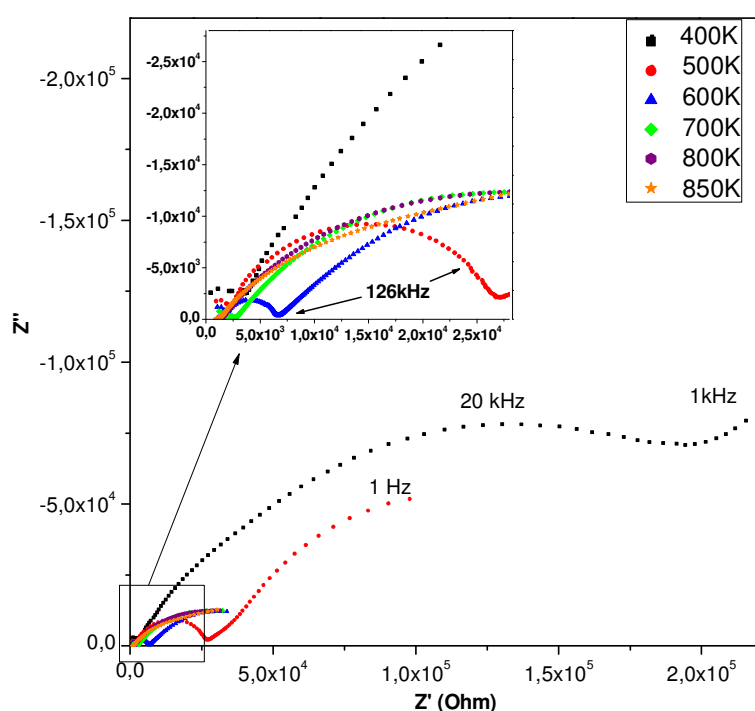


Figure V-14 : Diagrammes d'impédance enregistrés pour LLTO mélangé avec 10% en masse de  $\text{TiO}_2$  et broyé 20 min.

Nous avons d'abord pu noter que, quels que soient les quantités de  $\text{TiO}_2$  et les temps de broyage utilisés, les diagrammes enregistrés sont assez semblables. Dans la gamme que nous avons étudiée, nous n'avons donc pas pu établir d'influence de la quantité d'agent de frittage ni du temps de mélange sur les propriétés de conduction. Néanmoins, l'affinement de ces diagrammes, grâce à un modèle électrique équivalent, nous a permis d'évaluer la résistance totale des échantillons puis de calculer leurs conductivités.

Ainsi à température ambiante, nous obtenons une conductivité totale d'environ  $4.10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  tandis qu'à 700 K, elle atteint environ  $5.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ . Ces valeurs sont inférieures à

celles que nous avons mesurées pour les échantillons de LLTO nanostructurés, frittés flash sans agent de frittage. Nous en déduisons donc que l'ajout de  $\text{TiO}_2$  avant le procédé de frittage n'a pas eu l'effet attendu sur les propriétés de conduction des échantillons.

### 2.3.2 Ajouts de fondants et d'agents conducteurs polymères

Cette méthode consiste à remplacer les joints de grains de l'échantillon par des matériaux conducteurs ou peu résistants. Après une étude bibliographique, nous avons retenu deux matériaux : le nitrate de lithium ( $\text{LiNO}_3$ )<sup>4</sup> et un gel formé de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), de carbonate de propylène (CP) et de perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ )<sup>5</sup>.

Le nitrate de lithium est un sel qui fond à assez basse température ( $253^\circ\text{C}$ ). Cela permet de former une phase liquide aux joints de grains et d'abaisser ainsi les températures de frittage. Le nitrate de lithium a été ajouté en faibles quantités (1, 2 et 4% en masse) à la poudre de LLTO, puis le mélange a été broyé manuellement pendant 15 minutes. Les pastilles préparées ont ensuite été polies puis placées dans un four tubulaire pour être chauffées très lentement ( $1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ ) jusqu'à la température de fusion de  $\text{LiNO}_3$ .

Les gels de polyméthacrylate de méthyle et de perchlorate de lithium dissous dans le carbonate de propylène sont connus pour être de bons conducteurs ioniques<sup>6</sup>. Différents mélanges ont donc été tentés à partir de ces constituants (Tableau V-4). Les liquides ou les gels ont été mélangés à la poudre de LLTO, en quantités assez faibles afin de pouvoir former des pastilles. Celles-ci n'ont ensuite subi aucun traitement thermique pour ne pas risquer de décomposer les matériaux organiques.

Ces échantillons n'ont donc pas été frittés, ce qui explique les faibles taux de compacité présentés pour chaque mélange dans le Tableau V-4.

Toutes les pastilles préparées ont ensuite été analysées par spectroscopie d'impédance complexe à température ambiante. Certains des diagrammes obtenus sont représentés sur la Figure V-15. Pour la plupart d'entre eux, lors de l'affinement, il est difficile de distinguer les contributions des grains de celles des joints de grains puisque que les deux relaxations correspondantes présentent des fréquences caractéristiques très proches ( $\omega = 1/RC$ ).

Nous n'avons donc calculé que des valeurs de conductivités totales qui représentent la combinaison des deux contributions de grains et de joints de grains. Celles-ci sont regroupées dans le Tableau V-4. A ces valeurs, à titre de comparaison, a été ajouté le résultat obtenu pour une pastille de LLTO issu des synthèses par la méthode Pechini frittée flash.

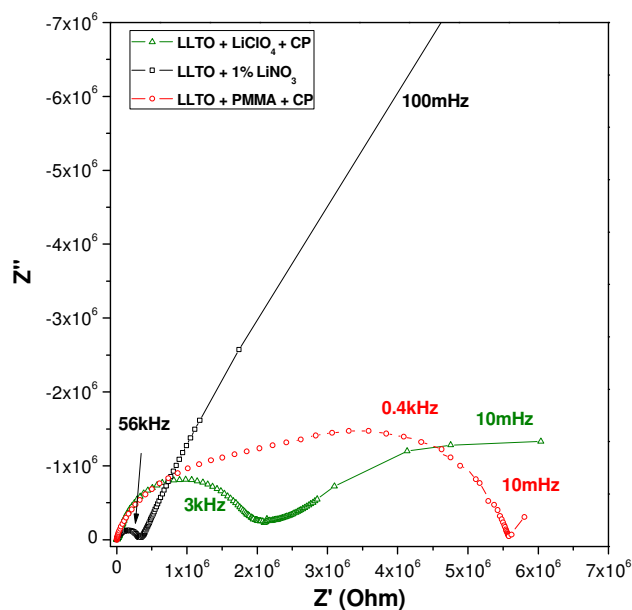


Figure V-15 : Diagrammes d'impédance obtenus pour les mélanges de LLTO pur avec différents additifs :  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{PMMA}+\text{CP}$  ou  $\text{LiClO}_4+\text{CP}$ .

Tableau V-4 : Résultats des mesures de conductivité ionique par spectroscopie d'impédance.

Echantillon		Conductivité totale, $\text{S.cm}^{-1}$	Compacité, %
LLTO (Pechini) pur fritté à $1100^\circ\text{C}$ 3 min		$2.10^{-6}$	96
LLTO +	1% $\text{LiNO}_3$	$4.10^{-6}$	61
	2% $\text{LiNO}_3$	$5.10^{-6}$	60
	4% $\text{LiNO}_3$	$3.10^{-7}$	62
	CP	$5.10^{-8}$	69
	CP + PMMA	$2.10^{-7}$	68
	CP + $\text{LiClO}_4$	$4.10^{-7}$	69
	CP + PMMA + $\text{LiClO}_4$	$4.10^{-9}$	60

La comparaison des valeurs de conductivité totale rassemblées dans le Tableau V-4 montre que seul l'ajout de nitrate de lithium semble avoir un effet bénéfique sur les propriétés de conduction des échantillons. De plus, l'augmentation de la conductivité totale n'est que peu significative par rapport aux valeurs obtenues pour les échantillons de LLTO issus de la méthode Pechini et frittés flash. D'autre part, contrairement à ce que nous attendions, l'ajout d'un gel polymère conducteur dans l'échantillon, comme le  $\text{PMMA}/\text{LiClO}_4$ , engendre une diminution de la conductivité totale.

Ces résultats doivent toutefois être analysés avec précaution puisque les échantillons préparés par ajout de fondants ou d'agents conducteurs polymères présentent des taux de

compacité relativement faibles (de 60 à 70%). En effet, l'absence de traitement thermique à haute température lors de la préparation des échantillons empêche le processus de densification des céramiques. En revanche cette méthode présente l'avantage de ne pas favoriser la croissance des grains et de préserver la nanostructure des poudres.

Par ailleurs, à la suite de cette étude il est difficile de déterminer l'influence de la taille de grains sur la conductivité des échantillons. En effet, il serait nécessaire de séparer les contributions de grains et de joints de grains pour étudier leurs évolutions respectives entre des échantillons micro- et nanostructurés.

### 2.3.3 Mélange de précurseurs amorphes avec les poudres cristallisées

Le principe de ce mélange repose sur l'idée de remplir l'espace libre entre les gros grains cristallisés par des grains plus petits qui pourront croître et cristalliser au cours du frittage. Ainsi, les mélanges amorphe (traité à 500°C)/cristallisé ont été préparés dans les proportions massiques suivantes : 100/0, 25/75, 50/50, 75/25. Les valeurs des taux de compacité, des conductivités de grains et des conductivités totales obtenues sont regroupées dans le Tableau V-5.

*Tableau V-5 : Taux de compacité et conductivités ioniques de mélanges LLTO amorphe/cristallisé.*

Température de frittage	Nom	Taux de compacité après le frittage, %	Conductivité de grain, S.cm <sup>-1</sup>	Conductivité totale, S.cm <sup>-1</sup>
1100°C	Amorphe	91	$8.10^{-4}$	$1.10^{-7}$
850°C	Amorphe	46	-	$1.10^{-8}$
Flash	Amorphe	94	$7.10^{-4}$	$2.10^{-6}$
	25/75	95	$9.10^{-4}$	$2.10^{-6}$
	50/50	97	$9.10^{-4}$	$2.10^{-6}$
	75/25	96	$9.10^{-4}$	$3.10^{-6}$

Ces résultats sont assez intéressants du point de vue des taux de compacité obtenus. Cependant, les conductivités totales ne sont pas améliorées alors que les conductivités de grains sont légèrement diminuées.

### 2.3.4 Mélange de LLTO cristallisés recuits à différentes températures

L'idée de préparer un mélange de LLTO traité thermiquement à 700°C et à 1000°C est basée sur le même principe que dans le cas d'un mélange amorphe/cristallisé. Ainsi, les poudres



ont été mélangées dans les proportions massiques suivantes: 25/75, 50/50, 75/25. Les pastilles formées ont été frittées à 1100°C. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V-6.

*Tableau V-6 : Taux de compacité et conductivités ioniques de mélanges LLTO traités thermiquement à 700 / 1000°C.*

Température de frittage	Nom	Taux de compacité après le frittage, %	Conductivité de grain, S.cm <sup>-1</sup>	Conductivité totale, S.cm <sup>-1</sup>
<b>1100°C</b>	25/75	90	$5.10^{-4}$	$1.10^{-6}$
	50/50	89	$5.10^{-4}$	$9.10^{-7}$
	75/25	90	$5.10^{-4}$	$1.10^{-6}$

Nous observons encore que les taux de compacité sont assez élevés, pourtant les conductivités ne sont pas améliorées non plus.

Les différents essais réalisés avec LLTO ont permis d'améliorer la densité relative des échantillons préparés. Cependant, abaisser la porosité des pastilles ne semble pas permettre d'améliorer leurs conductivités totales. Cela indique que le facteur le plus important dans le cas de ce matériau n'est pas la quantité des joints de grains mais leur nature car ils semblent former une barrière s'opposant à la migration des ions. Dans ce cas, nous pouvons nous interroger sur la présence d'éventuelles impuretés, cristallisées ou non, à la surface des grains, même si elles sont en quantité très faible et donc difficilement mises en évidence par la diffraction des rayons X.

## 2.4 Conclusion sur le composé LLTO

Les différents procédés de mise en forme et de frittage des pastilles céramiques ont montré qu'il est difficile d'obtenir des échantillons denses constitués de poudres nanométriques. Les mesures électriques ont montré que la taille des poudres constitutives des échantillons, ainsi que les méthodes de synthèse utilisées pour les préparer, ne semblent pas avoir d'influence significative sur la conductivité ionique des grains. En revanche, la contribution des joints de grains, et par conséquent la conductivité totale des échantillons, peuvent être modifiées de façon importante.

En effet, l'analyse des résultats indique que non seulement la quantité de joints de grains, mais aussi leur nature, peuvent influencer la conduction totale d'une céramique. Malgré des valeurs de taux de compacités élevées, certains échantillons présentent des joints de grains très résistants qui peuvent s'expliquer par la présence d'impuretés. Le rôle important des joints de grains dans ce type d'échantillons, nous amènera à nous concentrer plus particulièrement sur

l'ajout de fondants ou d'agents liants entre les grains, les premiers résultats obtenus, notamment avec le nitrate de lithium, étant assez encourageants.

### 3. Composé $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATPO)

Les composés NASICON sont connus pour présenter des taux de compacité relativement faibles (souvent inférieurs à 80%)<sup>7,8</sup>. Cela s'explique par la décomposition assez rapide des phases à haute température, qui limite les possibilités de frittage classique. C'est pourquoi une étude comparative de différentes techniques de frittage des échantillons a été menée. Les échantillons étudiés sont issus des synthèses par voie solide (servant de référence), méthode Pechini modifiée et microémulsion inverse. Cependant, pour cette dernière voie de synthèse, le nombre d'essais a été limité par les faibles quantités de produit disponibles.

#### 3.1 Comparaison des poudres issues de la voie solide, de la méthode Pechini modifiée et de la microémulsion inverse.

Ce travail a aussi fait l'objet du stage de Master I de Vladyslav Tezyk, les poudres issues des trois procédés de synthèse ont été traitées puis caractérisées dans des conditions identiques.

##### 3.1.1 Dilatométrie – procédés de densification

Les courbes dilatométriques enregistrées sous air, entre 20°C et 1200°C, sur les échantillons issus des voies solides et Pechini modifiée sont présentées en Figure V-16 :

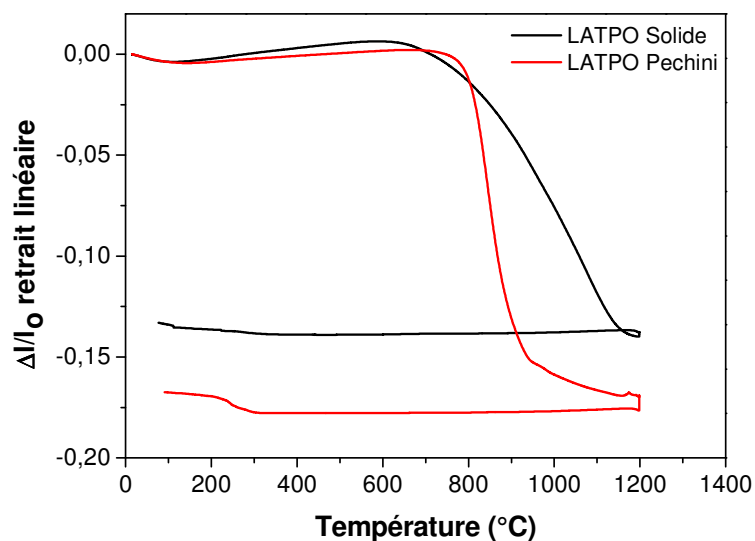


Figure V-16 : Courbes d'analyse dilatométrique de LATPO préparé par voie solide (noir) et méthode Pechini modifiée (rouge).

L'analyse dilatométrique montre un début de frittage vers 720°C pour LATPO préparé par voie solide et vers 800°C pour le composé obtenu par la méthode Pechini modifiée. Ces résultats sont contraires à ceux observés pour LLTO. Cependant, d'après les pentes correspondant à la contraction et les retraits, le frittage semble plus efficace sur les poudres issues de la synthèse Pechini modifiée. Pour tester des conditions de frittage proches de ce qui a été réalisé pour LLTO, nous avons choisi d'effectuer nos essais à 750°C pendant 10 heures et 1100°C pendant 1 heure. Le frittage flash sera testé pendant 3 minutes à 1200°C.

### 3.1.2 Taille de grain

Les mesures de taille de grain ont été effectuées à partir de diffractogrammes de rayons X qui sont présentés en Figure V-17. Après les synthèses, comme attendu, le diffractogramme enregistré pour les poudres synthétisées par voie solide présente les profils de raies les plus étroits, indiquant des tailles de grain plus importantes. En revanche, après les étapes de frittage classique ou flash réalisées sur les échantillons issus des synthèses par chimie douce, nous observons un rétrécissement des largeurs de raie qui montre qu'il y a eu croissance des grains. Il faut aussi noter que la diffraction des rayons X a permis de vérifier que les phases NASICON sont préservées même après un frittage à 1100°C.

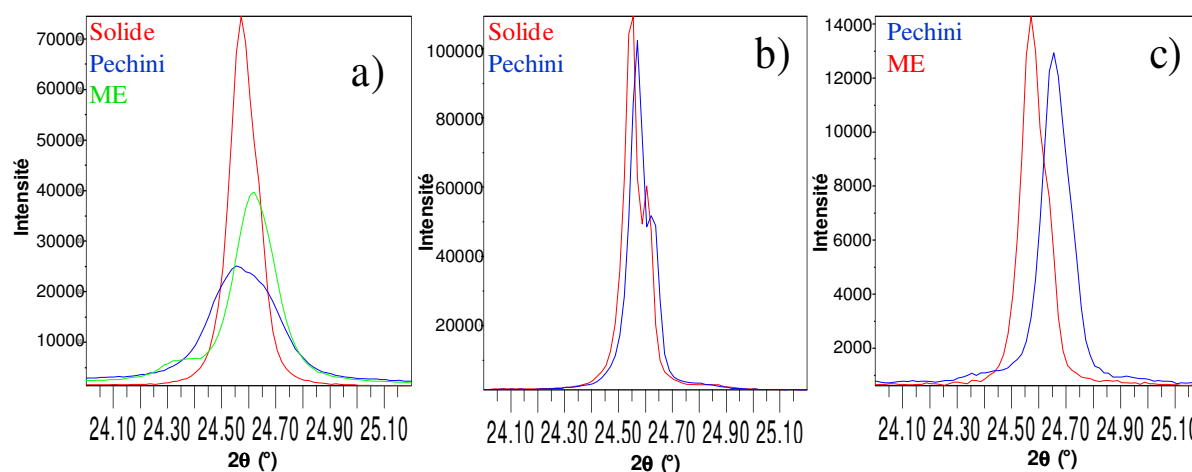


Figure V-17 : Comparaison de pics issus de diffractogrammes enregistrés pour: a) LATPO après les synthèses; b) LATPO solide et Pechini après le frittage à 1100°C; c) LATPO Pechini et micro-émulsion (ME) après le frittage flash.

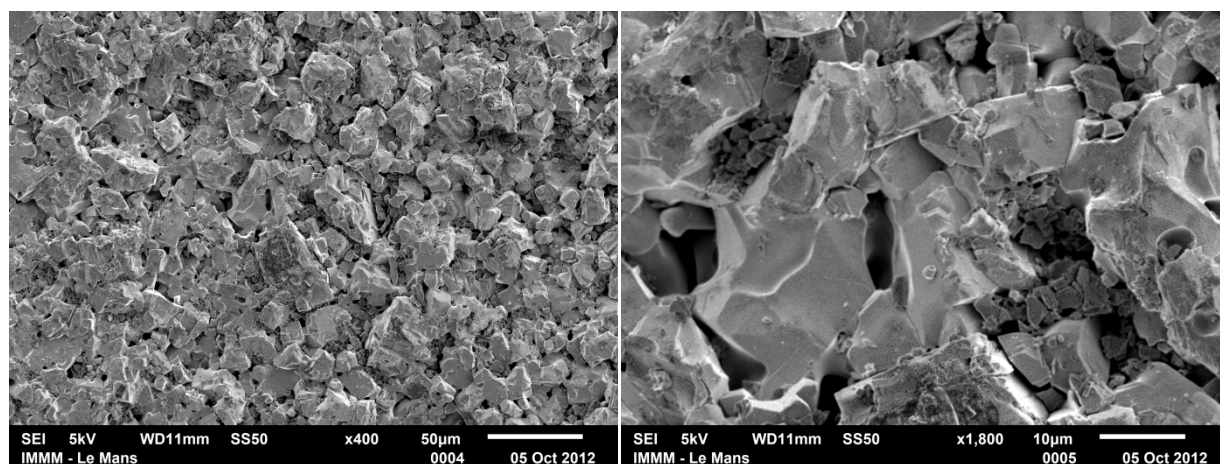
Les calculs de tailles de grain réalisés grâce au logiciel Fullprof et les taux de compacité sont présentés dans le Tableau V-7.

*Tableau V-7 : Tailles de grain et taux de compacité de pastilles LATPO frittées par les méthodes classique et flash.*

Température de frittage	Nom	Taux de compacité avant le frittage, %	Taux de compacité après le frittage, %	Taille de grain avant le frittage, nm	Taille de grain après le frittage, nm
<b>1100°C</b>	Solide	74	93	140	>1000
	Pechini	60	81	32	>1000
	ME	63	91	120	-
<b>Flash</b>	Pechini	60	79	32	109
	ME	63	58	120	192

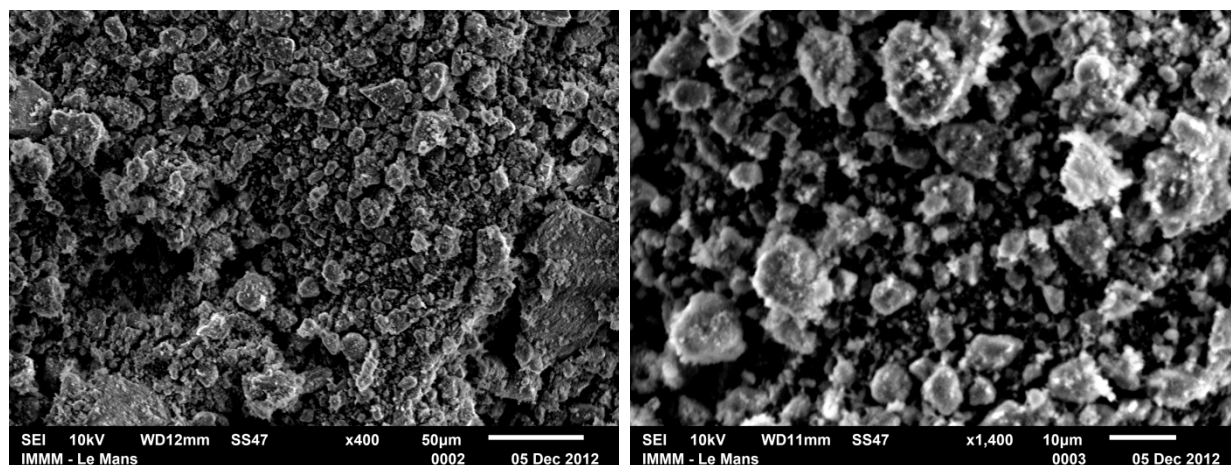
Nous constatons que le frittage flash, même s'il permet de mieux préserver les tailles de grain, ne semble pas apporter une amélioration importante aux densités relatives des pastilles, contrairement au frittage classique.

Les images de microscopie électronique à balayage (Figure V-18), réalisées pour l'échantillon LATPO synthétisé par voie solide et fritté à 1100°C, montrent que les grains sont soudés entre eux et qu'ils sont de tailles assez importantes ( $> 1\mu\text{m}$ ) tandis que la porosité est assez faible comme l'indiquent les taux de compacités. Ces résultats révèlent aussi les limites de l'équation de Scherrer pour la détermination de tailles de grain par diffraction des rayons X. En effet, si les calculs réalisés sur les échantillons nanostructurés après synthèse montrent une bonne cohérence avec les observations de microscopie (chapitres III et IV), la comparaison des résultats du Tableau V-7 avec les images ci-dessous montre qu'au-delà de quelques centaines de nanomètres, cette évaluation est erronée.

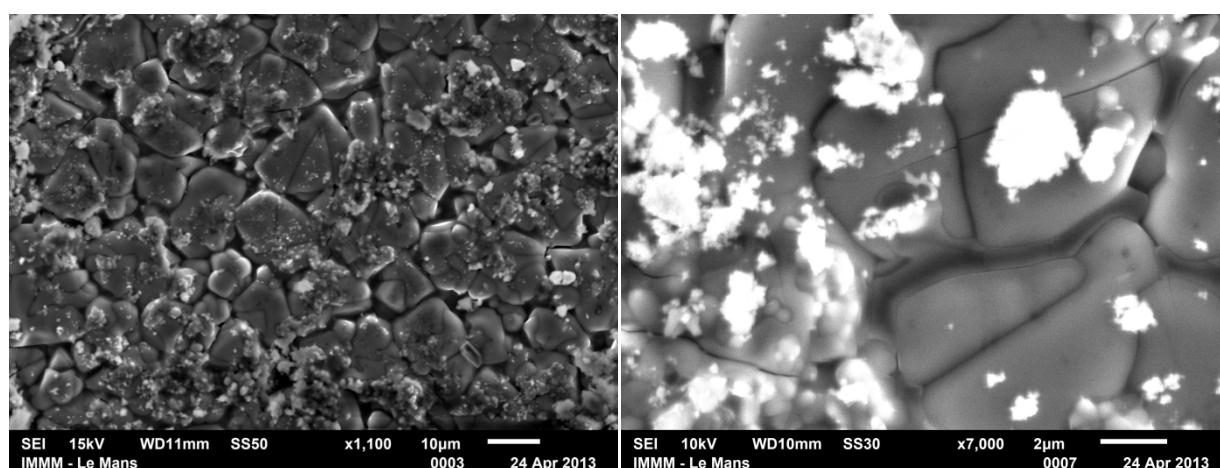


*Figure V-18 : Images MEB de la pastille de LATPO synthétisé par voie solide, frittée à 1100°C pendant 1h (C = 93%).*

En comparant les images réalisées sur les échantillons LATPO issus de la méthode Pechini modifiée avant (Figure V-19) et après frittage à 1100°C (Figure V-20), nous observons également une croissance des grains importante.



*Figure V-19 : Images MEB de la pastille de LATPO synthétisé par la méthode Pechini modifiée, avant frittage ( $C=60\%$ ).*



*Figure V-20 : Images MEB de la pastille de LATPO synthétisé par méthode Pechini modifiée, frittée à 1100°C pendant 1h ( $C = 81\%$ ).*

L'étude par microscopie électronique à balayage des échantillons ayant subi un frittage flash doit encore être réalisée afin de compléter ces résultats.

### 3.1.3 Propriétés de conduction ionique

Les mesures de conductivité ionique ont été réalisées par spectroscopie d'impédance à température ambiante. Un exemple de diagramme d'impédance est présenté en Figure V-21.

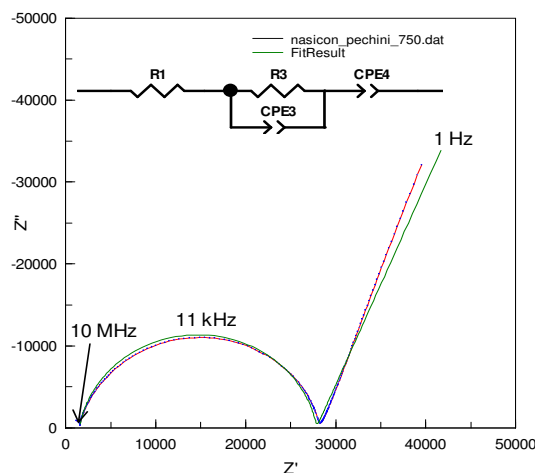


Figure V-21 : Spectre d'impédance enregistré à  $T_{amb.}$  pour le composé LATPO issu de la méthode Pechini modifiée et fritté à  $750^{\circ}\text{C}$ .

De même que pour LLTO, nous avons donc déterminé, à l'aide de modèles électriques équivalents, la résistance totale des échantillons et celle des grains pour chaque température de frittage. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau V-8.

Tableau V-8 : Résultats des mesures de conductivité ionique par spectroscopie d'impédance pour LATPO préparés par différentes méthodes.

Température de frittage	Nom	Taux de compacité après le frittage, %	Conductivité de grain, $\text{S.cm}^{-1}$	Conductivité totale, $\text{S.cm}^{-1}$
<b>1100°C</b>	Solide	93	$1.10^{-3}$	$2.10^{-5}$
	Pechini	81	-*	$9.10^{-9}$
	ME	91	$1.10^{-3}$	$1.10^{-5}$
<b>750°C</b>	Solide	78	$1.10^{-3}$	$2.10^{-5}$
	Pechini	69	$1.10^{-3}$	$1.10^{-5}$
	ME	74	$6.10^{-3}$	$8.10^{-6}$
<b>Flash</b>	Pechini	79	$7.10^{-4}$	$4.10^{-5}$
	ME	58	$1.10^{-3}$	$2.10^{-5}$

\*Dans ce cas, les contributions de grains et de joints de grains n'ont pu être distinguées.

Ces résultats montrent que, quelles que soient les techniques de synthèse et de frittage utilisées pour préparer les échantillons, les conductivités de grain restent du même ordre de grandeur que ce qui a été rapporté dans la littérature<sup>9</sup>. Par ailleurs, comme dans le cas de LLTO, il est difficile d'établir un lien entre les densités relatives des échantillons et les valeurs de conductivités totales. Il semblerait donc que la nature des joints de grains joue un rôle fondamental dans leur contribution.

### 3.2 Autres procédés de frittage

Comme avec le composé LLTO, divers essais mettant en jeu des agents de frittage ou des poudres de granulométries différentes ont été effectués. Ce sont les poudres issues de la synthèse par la méthode Pechini modifiée qui ont été utilisées pour réaliser ces tests.

#### 3.2.1 Ajout d'un agent de frittage : $H_3BO_3$

Pour la réalisation de ces essais, nous nous sommes inspirés des travaux de John B. Goodenough<sup>10</sup> sur l'optimisation de conditions de frittage par ajout d'acide borique. Par chauffage,  $H_3BO_3$  forme du trioxyde de bore dont le point de fusion se situe autour de 450°C. Il agit alors comme un fondant entre les grains.

L'acide borique a été ajouté au cours de la synthèse par la méthode Pechini modifiée, en même temps que le carbonate de lithium et le nitrate d'aluminium. Les proportions molaires  $H_3BO_3$ /LATPO utilisées sont 20/80 et 40/60. Il faut noter que les diffractogrammes des rayons X réalisés sur les poudres traitées à 700°C en fin de synthèse sont identiques à ceux qui sont obtenus sans agent de frittage. Les pastilles formées à partir des poudres cristallisées ont ensuite subi un frittage classique à 1100°C ou un frittage flash à 1200°C. Les taux de compacité et les conductivités mesurés sont regroupés dans le Tableau V-9.

Tableau V-9 : Taux de compacité et conductivités de pastilles LATPO Pechini contenant  $H_3BO_3$ .

Température de frittage	Nom	Taux de compacité après le frittage, %	Conductivité de grain, S.cm <sup>-1</sup>	Conductivité totale, S.cm <sup>-1</sup>
1100°C	20% $H_3BO_3$	87	$1.10^{-3}$	$7.10^{-5}$
	40% $H_3BO_3$	84	$1.10^{-3}$	$1.10^{-4}$
Flash	20% $H_3BO_3$	89	$9.10^{-4}$	$1.10^{-4}$
	40% $H_3BO_3$	79	$7.10^{-4}$	$8.10^{-5}$

Bien que les compacités obtenues restent comparables à celles obtenues sans agent de frittage, les valeurs des conductivités ioniques totales sont très intéressantes puisqu'elles atteignent  $1.10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup>, ce qui est de un à deux ordres de grandeurs supérieur aux valeurs généralement rapportées pour LATPO.

Afin de comprendre comment agit l'acide borique en tant qu'agent de frittage, une première observation des pastilles par microscopie électronique à balayage a été entreprise. Les Figures V-22 et V-23 représentent, respectivement, les pastilles obtenues pour des poudres synthétisées avec 20% d'acide borique après frittage classique à 1100°C et frittage flash.



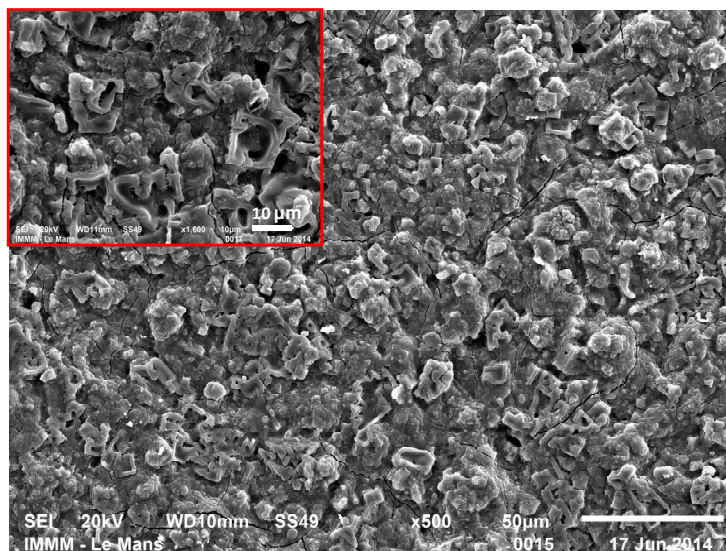


Figure V-22 : Images MEB d'une pastille de LATPO, synthétisé avec 20% de  $H_3BO_3$ , puis frittée à  $1100^{\circ}C$  1h.

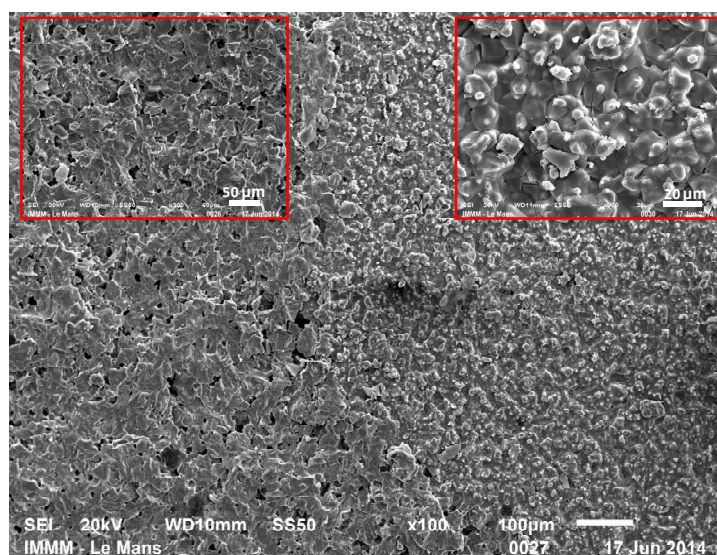


Figure V-23 : Images MEB d'une pastille de LATPO, synthétisé avec 20% de  $H_3BO_3$ , puis frittée flash.

Ces images ne montrent quasiment pas de porosité. En revanche, nous pouvons observer quelques microfissures, notamment sur la Figure V-22. Par ailleurs, il est difficile de distinguer les grains et les joints de grains. Une étude sur des surfaces polies et traitées, avec une meilleure résolution, devra être menée afin de compléter ces résultats.

### 3.2.2 Mélange de précurseurs amorphes avec les poudres cristallisées

Les précurseurs amorphes de LATPO ont été formés par traitement thermique à  $550^{\circ}C$  des poudres obtenues après l'étape de pyrolyse de la synthèse Pechini modifiée. Les pastilles



réalisées à partir de mélanges massiques amorphe/cristallisé 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 ont été frittées par la technique flash. Les taux de compacité et les conductivités mesurées sont présentés dans le Tableau V-10.

*Tableau V-10 : Taux de compacité et conductivités ioniques de pastilles LATPO constituée d'une partie amorphe et d'une partie cristalline.*

Température de frittage	Nom	Taux de compacité après le frittage, %	Conductivité de grain, S.cm <sup>-1</sup>	Conductivité totale, S.cm <sup>-1</sup>
Flash	Amorphe	82	$9.10^{-4}$	$2.10^{-4}$
	25/75	68	$1.10^{-3}$	$2.10^{-5}$
	50/50	81	$2.10^{-3}$	$3.10^{-5}$
	75/25	86	$1.10^{-3}$	$4.10^{-5}$

Ce tableau montre que les conductivités de grain mesurées restent identiques même lorsque l'étape de frittage est réalisée directement sur des poudres amorphes ou sur des mélanges amorphe/cristallisé. En revanche, la conductivité totale obtenue pour l'échantillon fritté à partir de poudre totalement amorphe est très intéressante malgré un taux de compacité de la pastille relativement faible.

Ces résultats devront être complétés par une étude en microscopie afin de déterminer les tailles et les morphologies des grains ainsi que la microstructure des pastilles.

### 3.2.3 Mélanges de poudres de granulométries différentes

Afin de réaliser ces mélanges, nous avons utilisé des poudres issues des synthèses par voie solide et par méthode Pechini modifiée (après traitement thermique à 700°C). Les proportions massiques sont les suivantes: 25/75, 50/50, 75/25. Les taux de compacité et les conductivités obtenus après frittage à 1100°C sont présentés dans le Tableau V-11.

*Tableau V-11 : Taux de compacité et conductivités ioniques de mélanges LATPO Solide/ LATPO Pechini.*

Température de frittage	Nom	Taux de compacité après le frittage, %	Conductivité de grain, S.cm <sup>-1</sup>	Conductivité totale, S.cm <sup>-1</sup>
1100°C	25/75	94	$1.10^{-3}$	$2.10^{-4}$
	50/50	91	$1.10^{-3}$	$9.10^{-5}$
	75/25	93	$1.10^{-3}$	$9.10^{-5}$

Les valeurs obtenues sont intéressantes, tant du point de vue des taux de compacité que de celui des conductivités totales des céramiques. D'après ces résultats, nous pouvons supposer que les plus petits grains sont venus combler efficacement les espaces laissés libres entre les gros grains.

### **3.3 Conclusion sur le composés LATPO**

Comme dans le cas de LLTO, les différents essais réalisés ont montré qu'il était difficile de préserver les tailles de grain nanométriques au cours de l'étape de frittage, malgré l'utilisation de la technique flash. Nous n'avons pas non plus mis en évidence une influence des voies de synthèse ou des procédés de frittage sur les conductivités de grains. En effet, les valeurs déterminées sont identiques à celles qui avait été rapportées dans la littérature pour le composé LATPO.

En revanche, les essais réalisés avec l'ajout de l'agent de frittage  $H_3BO_3$ , ainsi qu'avec les mélanges de poudres cristallisées et amorphes ou de granulométries différentes, ont conduit à des résultats très encourageants. Ainsi, les contributions de joints de grains ont pu être diminuées de sorte à obtenir des conductivités totales des céramiques de un ou deux ordres de grandeurs supérieures aux valeurs obtenues par les méthodes classiques.

## Conclusion

L'étude des procédés de densification des composés  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  et  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , issus des méthodes de synthèse par chimie douce, a montré que ces techniques peuvent influencer les conditions de frittage. Notamment, dans le cas de LLTO, les températures de début de frittage obtenues pour les poudres synthétisées par voie Pechini modifiée et microémulsion inverse sont inférieures, d'environ  $200^\circ\text{C}$ , à celle qui est mesurée lorsque les poudres sont synthétisées par voie solide.

Malgré ce phénomène et malgré l'utilisation de la technique du frittage flash qui limite le traitement thermique des céramiques à seulement quelques minutes, il est difficile de préserver la taille des grains initiale.

D'autre part, l'ensemble des mesures de conductivités ioniques a montré que les procédés de synthèse et de frittage n'ont que peu d'influence sur les propriétés intrinsèques des grains. Ainsi, les conductivités ioniques déterminées sont très proches des valeurs qui ont été rapportées dans la littérature aussi bien pour LLTO que pour LATPO.

En revanche, nous avons pu mettre en évidence l'importance de la contribution des joints de grains à la conductivité totale des céramiques. En effet, nous avons pu observer que certains échantillons présentaient des conductivités de joints de grains faibles malgré des taux de compacité élevés tandis que, pour d'autres échantillons, c'est l'observation inverse qui a été faite. Il semble donc que la nature des joints de grain joue un rôle crucial dans les propriétés électriques des céramiques. Cela est cohérent avec les résultats très encourageants que nous avons obtenus lors de l'ajout d'agents de frittage, notamment pour le composé LATPO.

Il faut cependant signaler que ce ne sont que des premiers résultats qui nécessitent une étude plus approfondie aussi bien du point de vue des mesures électriques, avec l'étude des comportements thermiques et des phénomènes à haute fréquence, que du point de vue de la caractérisation microstructurale, notamment par microscopie électronique à balayage, pour les échantillons les plus intéressants.

## Références

- (1) Inaguma, Y.; Liqun, C.; Itoh, M.; Nakamura, T.; Uchida, T.; Ikuta, H.; Wakihara, M. *Solid State Commun.* **1993**, *86*, 689–693.
- (2) Rhee, Y. W.; Yang, J. H.; Kim, K. S.; Kang, K. W.; Song, K. W.; Kim, D. J. *Thermochim. Acta* **2007**, *455*, 86–89.
- (3) Takeuchi, T.; Betourne, E.; Sinclair, D.; Tabuchi, M.; West, A.; Kageyama, H. *Solide State Ionics* **1999**, *120*, 33–41.
- (4) Esposito, V.; Zunic, M.; Traversa, E. *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 1069–1075.
- (5) Bohnke, O.; Rousselot, C.; Gillet, P. A.; Truche, C. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 1862–1865.
- (6) Manuel, S. A. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 21–42.
- (7) Leo, C. J.; Subba Rao, G. V.; Chowdari, B. V. R. *Solid State Ionics* **2003**, *159*, 357–367.
- (8) Adachi, G. Y.; Imanaka, N.; Aono, H. *Adv. Mater.* **1998**, *8*, 127–134.
- (9) Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G.-Y. *Solid state ionics* **1990**, *40-41*, 38–42.
- (10) Peng, H.; Xie, H.; Goodenough, J. B. *J. Power Sources* **2012**, *197*, 310–313.



## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

---

L'objectif de cette thèse résidait en la synthèse, la mise en forme et la caractérisation de composés nanostructurés conducteurs par les ions lithium, dans le but d'étudier l'influence des procédés de synthèse et de frittage sur leurs propriétés de conduction ionique. Nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement à deux composés cristallisés connus pour présenter des conductivités ioniques de grain élevées ( $\sigma \approx 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ ) :  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  de structure pérovskite (LLTO) et  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  de structure NASICON (LATPO).

Dans un premier temps, nous avons exploré et développé différentes voies de synthèse par chimie douce car celles-ci favorisent la nanostructuration des matériaux en permettant d'abaisser les températures de traitements thermiques nécessaires à la cristallisation des phases désirées. Les paramètres de synthèse tels que la nature des réactifs de départ et des solvants, les temps et les températures de traitements thermiques ou les méthodes de séparation des précurseurs, ont été optimisés afin d'obtenir des composés purs, cristallisés sous forme de nanoparticules. Les poudres ainsi préparées ont été caractérisées par diffraction des rayons X, analyses thermiques et microscopies électroniques.

La méthode des complexes polymérisables, aussi appelée Pechini modifiée, dont le principe consiste à distribuer uniformément puis à immobiliser les cations des composés dans un réseau rigide de polyesters ramifiés, qui sera ensuite éliminé par pyrolyse, a permis de préparer les deux composés LLTO et LATPO après des traitements thermiques des précurseurs autour de  $700^\circ\text{C}$ . La nanostructuration est néanmoins plus importante dans le cas du composé LLTO que dans celui du composé LATPO, les tailles de grain étant, respectivement, de l'ordre de 20 nm et 100-150 nm, avec des distributions relativement étroites. Cette méthode de synthèse est assez simple et rapide de mise en œuvre. Cependant, nous avons parfois rencontré des problèmes de reproductibilité que nous avons attribués à l'étape d'élimination des matières organiques qui est très exothermique et difficilement contrôlable.

La synthèse en microémulsion inverse, développée en collaboration avec l'Institut Vernadskii de Kiev, qui consiste à créer des « nanoréacteurs » aqueux dispersés dans une phase organique appelée « huile », permet de contrôler les processus de nucléation et de croissance. Les précurseurs traités autour de  $700^\circ\text{C}$  ont également permis de former des composés purs et cristallisés avec des tailles de grain de l'ordre de 15-20 nm pour le composé LLTO et de 60-200 nm pour le composé LATPO. Les premiers essais que nous avons réalisés

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

---

ont montré une bonne reproductibilité du procédé de synthèse. Néanmoins, il sera nécessaire d'effectuer un plus grand nombre d'expériences pour réellement le vérifier.

La synthèse du composé LLTO par voie sol-gel a aussi été étudiée. En plus de la formation de composés nanostructurés, un des objectifs de ce travail était également la préparation d'un monolithe dense par évaporation lente du gel. Cependant, les nombreuses expériences réalisées en faisant varier les paramètres tels que la nature ou les proportions des réactifs de départ, ainsi que les techniques et les durées de vieillissement et de séchage, n'ont pas permis d'obtenir de gel stable. D'autre part, s'il a été possible de préparer des échantillons sous forme de poudre, les températures élevées de traitements thermiques nécessaires à l'obtention de composés purs ne sont pas compatibles avec la formation de nanoparticules.

Enfin, les méthodes hydro- et solvothermales ont été testées. Elles nécessitent toutefois une étape de séparation des précurseurs lorsque ceux-ci sont précipités en solution aqueuse ou organique. Les séparations par filtration ou centrifugation ont conduit à des pertes de lithium puisque celui-ci reste en partie dissous dans le solvant. Les différents essais d'introduction, en excès, des réactifs contenant le lithium n'ont pas été concluants. Il serait intéressant de réaliser de nouvelles expériences afin de tester d'autres procédés d'élimination des solvants, par évaporation ou combustion par exemple.

A la vue des résultats obtenus, nous nous sommes ensuite essentiellement intéressés aux produits issus de la méthode Pechini modifiée et de la microémulsion inverse puisque ce sont ces deux procédés qui ont conduit aux meilleures poudres. Nous avons donc comparé certaines de leurs propriétés à celles qui avaient déjà été rapportées dans la littérature pour les composés microstructurés issus de synthèses par voie solide.

Les études par spectroscopie Raman ont mis en évidence de légères différences entre les poudres nanométriques et micrométriques, notamment dans le cas du composé LATPO. Nos premiers résultats suggèrent que ces différences peuvent être liées au comportement du lithium dans la structure NASICON. Une étude plus approfondie devra être entreprise afin de compléter ces résultats.

Une étude de la réactivité des poudres vis-à-vis de l'eau et notamment des échanges topotactiques  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  a également été menée. Si dans le cas du composé LLTO, la taille de grain des poudres issues de différentes voies de synthèse ne semble pas avoir d'influence significative sur les taux d'échange, dans le cas du composé LATPO, nous avons en revanche,

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

---

observé des taux d'échange plus importants pour les échantillons synthétisés par chimie douce qui présentent, a priori, de plus grandes surfaces spécifiques.

Finalement, l'étude des procédés de densification de céramiques formées à partir des poudres de  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  et  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , puis la détermination de leurs propriétés de conduction ionique ont apporté des premiers résultats intéressants.

Nous avons d'abord observé que les méthodes de synthèse par chimie douce permettent d'abaisser les températures de frittage des céramiques, notamment dans le cas de LLTO. En revanche, il est difficile de limiter la croissance des grains au cours de l'étape de densification même par frittage flash.

Les mesures de conductivités ioniques ont montré que les procédés de synthèse et de frittage des composés ne semblent pas avoir d'influence significative sur les propriétés de conduction des grains puisque nous avons retrouvé des valeurs proches de celles rapportées dans la littérature. Néanmoins, elles ont mis en évidence l'importance de la nature des joints de grains et de leur contribution à la conductivité totale des céramiques. Nous avons d'ailleurs obtenu des résultats encourageants pour les céramiques densifiées avec ajout d'agents de frittage ou à partir de mélanges de poudres de granulométries différentes, amorphes ou cristallisées. Notamment, pour le composé LATPO, nous avons pu obtenir des valeurs de conductivités totales supérieures de un ou deux ordres de grandeur à ce qui avait été obtenu dans le cas de frittages classiques.

Ces travaux de thèse ont donc permis, non seulement, de développer des méthodes de synthèse par chimie douce intéressantes pour l'élaboration de poudres nanostructurées, mais aussi, d'identifier les procédés de densification des échantillons qui permettent de diminuer les résistances des joints de grains et donc leur contribution à la conductivité totale des céramiques.

Par la suite, ces premiers résultats devront être complétés par des études plus approfondies des matériaux, notamment du point de vue de leurs microstructures et de leurs propriétés :

- Il sera nécessaire de compléter les analyses microstructurales des poudres et des céramiques par microscopies électroniques. Une exploitation plus approfondie des diffractogrammes de rayons X devrait également permettre une meilleure estimation des



## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

---

tailles de grains et des défauts microstructuraux tandis que les surfaces spécifiques des poudres pourront être mesurées par la méthode BET.

- Les comparaisons des poudres micrométriques et nanométriques par spectroscopie Raman devront être approfondies et complétées par des études du comportement du lithium au sein des structures, par RMN du solide du  $^7\text{Li}$  par exemple.

- Les phénomènes d'échange topotactique  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  lorsque les poudres sont exposées à l'air humide devront être caractérisés afin de compléter les résultats que nous avons obtenus quant à la réactivité des composés vis-à-vis de l'eau.

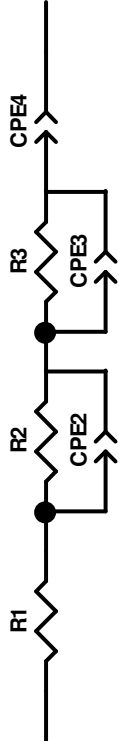
- Des mesures de conduction ionique par spectroscopie d'impédance à hautes fréquences pourront apporter une plus grande précision aux diagrammes d'impédance et permettre une meilleure détermination des phénomènes de conduction au sein des grains et des joints de grains. L'évolution thermique des propriétés de conduction ionique des céramiques devra aussi être caractérisée, notamment pour les échantillons qui ont donné des résultats encourageants à température ambiante.

Enfin, l'obtention de poudres nanométriques par méthode de chimie douce permet d'envisager des perspectives intéressantes pour l'élaboration de matériaux d'électrolyte à architecture originale. En effet, les composés  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  et  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  sont connus, non seulement, pour leurs résistances de joints de grains élevées mais aussi pour leur instabilité chimique vis-à-vis des matériaux d'électrode. Ces deux facteurs sont des freins importants à leur application en tant qu'électrolytes. Il serait alors intéressant de préparer et de caractériser des systèmes dans lesquels les grains de poudres nanostructurées seraient protégés, sous forme de « core-shell », par une fine couche de matériau stable, qui limiterait leur réactivité.

# Annexe

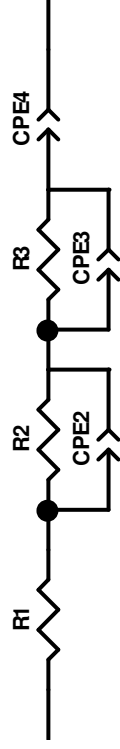


Tableau 1 : Résultats détaillés des affinements de diagrammes de diffraction pour  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  (LLTO).



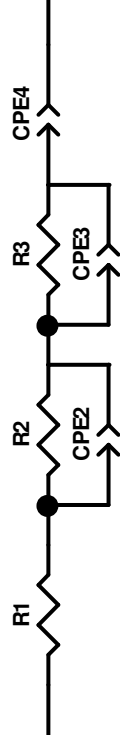
Température de frittage	Nom	R1	R2	CPE2		R3	CPE3		CPE4	
				CPE-T	CPE-P		CPE-T	CPE-P	CPE-T	CPE-P
1100°C	Solide	1.3E+03	1.47E+05	4.36E-09	0.91	3.80E+05	1.45E-09	0.90	3.59E-05	0.38
	Pechini	1.6E+03	3.69E+05	1.06E-09	0.98	7.20E+05	3.56E-09	0.93	3.59E-07	0.60
	ME	3.0E+03	9.33E+06	1.68E-09	0.86	2.12E+06	7.71E-10	1.00	-	-
850°C	Solide	1.6E+04	7.98E+06	6.36E-10	0.83	-	-	-	3.59E-06	0.37
	Pechini	1.19E+03	2.73E+03	4.15E-10	0.86	8.00E+04	8.61E-10	0.84	2.55E-06	0.63
1200°C flash	Pechini	1.6E+03	6.60E+04	6.64E-10	1.00	2.30E+05	1.27E-09	0.98	3.08E-07	0.57
	ME	2.1E+03	8.26E+05	9.04E-10	0.97	1.27E+06	2.53E-09	0.93	2.56E-06	0.40

Tableau 2 : Résultats détaillés des affinements de diagrammes d'impédance pour les mélanges LLTO amorphe/cristallisé.



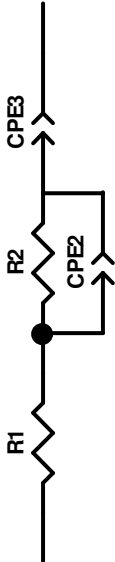
Température de frittage	Nom	R1	CPE1		R2	CPE2		R3	CPE3		CPE4	
			CPE-T	CPE-P		CPE-T	CPE-P		CPE-T	CPE-P	CPE-T	CPE-P
1100°C	Amorphe	2.0E+03	-	-	4.54E+05	1.26E-09	0.98	1.51E+06	2.92E-09	0.92	1.06E-06	0.52
850°C	Amorphe	1.5E+08	1.05E-10	0.78	-	-	-	-	-	-	-	-
1200°C flash	Amorphe	2.4E+03	-	-	3.27E+05	7.59E-10	1.00	6.00E+05	2.43E-09	0.94	2.48E-06	0.40
	A/C 25/75	1.7E+03	-	-	4.50E+05	1.38E-09	0.98	1.50E+05	1.20E-09	0.99	2.71E-06	0.43
	A/C 50/50	1.6E+03	-	-	4.10E+05	1.29E-09	1.00	1.20E+05	1.47E-09	0.99	2.56E-06	0.43
	A/C 75/25	1.9E+03	-	-	3.20E+05	1.03E-09	1.00	1.60E+05	1.17E-09	0.97	2.24E-06	0.43

Tableau 3 : Résultats détaillés des affinements de diagrammes d'impédance pour  $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$  (LATPO).



Température de frittage	Nom	R1	R2	CPE2		R3	CPE3		CPE4	
				CPE-T	CPE-P		CPE-T	CPE-P	CPE-T	CPE-P
1100°C	Solide	981	3.7E+04	4.98E-09	0.72	-	-	-	3.43E-06	0.81
	Pechini	-	6.12E+07	2.75E-10	0.69	-	-	-	-	-
	ME	957	2.5E+04	3.94E-10	0.09	-	-	-	1.74E-05	0.57
	+0.2H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1.3E+03	2.1E+04	2.30E-09	0.73	-	-	-	9.94E-07	0.63
	+0.4H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1.5E+03	8.8E+03	1.81E-09	0.77	-	-	-	1.53E-06	0.63
750°C	Solide	1.1E+03	2.3E+04	1.16E-09	0.85	-	-	-	7.70E-06	0.72
	Pechini	1.6E+03	2.7E+04	2.55E-10	0.88	-	-	-	6.04E-06	0.76
	ME	2.4E+03	2.6E+03	1.36E-12	1.00	-	-	-	2.16E-06	0.56
1200°C flash	Pechini	1.5E+03	6.6E+04	6.64E-10	1.00	2.3E+05	1.27E-09	0.98	3.08E-07	0.57
	ME	2.6E+03	3.9E+04	2.97E-10	0.84	4.9E+03	1.28E-11	1.00	2.22E-06	0.52
	+0.2H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1.8E+03	7.6E+03	5.50E-10	0.89	-	-	-	2.43E-06	0.55
	+0.4H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2.2E+03	1.3E+04	3.67E-10	0.88	-	-	-	1.86E-06	0.63

Tableau 4 : Résultats détaillés des affinements de digrammes d'impédance pour de mélanges LATPO amorphe/cristallisé.



Température de frittage	Nom	R1	R2	CPE2		CPE3	
				CPE-T	CPE-P	CPE-T	CPE-P
1200°C flash	Amorphe	1.9E+03	1684	1.75E-10	0.94	1.06E-05	0.46
	A/C 25/75	1.4E+03	71722	6.24E-10	0.81	7.60E-06	0.53
	A/C 50/50	8.0E+02	49570	6.01E-10	0.82	5.35E-06	0.40
	A/C 75/25	1.4E+03	43194	6.73E-10	0.81	2.84E-06	0.58





# Thèse de Doctorat

Alla ABRAMOVA

## Elaboration par chimie douce, mise en forme et propriétés électriques de conducteurs ioniques nanostructurés

Elaboration by soft chemistry, shaping and electrical properties of Nanostructured ionic conductors

### Résumé

Le but de ce travail de thèse, effectué dans le cadre du programme Européen IRSES « Nanolicom », était d'étudier l'influence de la nanostructuration sur les propriétés de transport de deux matériaux conducteurs par les ions lithium, la pérovskite LLTO ( $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ ) et le nasicon LATPO ( $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ). Une première partie importante de cette thèse a été consacrée à l'exploration et au développement de méthodes de synthèse par chimie douce plus favorables à la préparation de poudres nanométriques : la voie sol-gel, la voie des complexes polymérisables, la synthèse hydro-solvothermale et la réalisation de microémulsions. Les matériaux obtenus ont ensuite été caractérisés par diffraction des rayons X, analyses thermiques et microscopies électroniques. La mise en forme des échantillons ainsi que leur densification ont également fait l'objet d'une étude approfondie. En effet, la détermination des propriétés de transport des matériaux nécessite l'utilisation de céramiques denses mais il est difficile de conserver le caractère nanostructuré des poudres lors de l'étape de frittage. Finalement, les mesures de conductivités ioniques ont été réalisées par spectroscopie d'impédance. L'ensemble des résultats obtenus a ensuite été comparé à ce qui a déjà été observé et reporté dans la littérature pour les composés microstructurés de même formulation.

### Mots clés

**Conducteurs par ion lithium, LLTO, NASICON, Synthèses par chimie douce, nanostructuration, frittage.**

### Abstract

The aim of this thesis, which has been carried out within the European program « Nanolicom », was to study the influence of the nanostructuration on the transport properties of two lithium ionic conductors, the perovskite LLTO ( $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ ) and the nasicon LATPO ( $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ).

The first part of this thesis is devoted to the exploration and to the optimization of the best soft chemistry route in order to get nanometric powders: sol-gel route, hydro-solvothermal synthesis, reversed microemulsion method and complex polymerizable Pechini method. The obtained materials were characterized by X-ray diffraction, thermal analysis and electronic microscopy. Shaping and sintering of the samples were also thoroughly studied. Indeed, the determination of transport properties of the materials requires the use of dense ceramics but it is difficult to preserve the nanostructured character of the powders during the sintering step. Finally, the ionic conductivity measurements were carried out by complex impedance spectroscopy. All results were then compared to what has been observed and reported in the literature for microstructured compounds of the same formulation.

### Key Words

**Li-ion conductors, LLTO, NASICON, Soft chemistry synthesis, nanostructuration, sintering**